Tome 54 N° 9 Septembre 1957

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1957

(Frais d'envoi compris).

France	4.000 francs
Étranger	5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France	3.000 francs
Étranger	4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tel. : GOBelins 32-64.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
POUR L'ANNEE 1957-1958

Président	MM. R. LUCAS
Vice-Président	G. CHAMPETIER
Secrétaire Général.....	G. EMSCHWILLER
Trésorier.............	M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint	A. SAINT MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. L. D'OR	MM. E. CALVET	MM. J. BÉNARD
M. LETORT	P. GRABAR	J. GUÉRON
M. MAGAT	B. IMELIK	P. PIGANIOL
R. PRUDHOMME	A. LANDUCCI	J. SALVINIEN
J. TONNELAT	J.J. TRILLAT	P. SOUCHAY

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. DE BROGLIE, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, M. ABRIBAT, A. DOGNON, P. LAFFITTE.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, A. MAYER, H. COPAUX, P. JOLIBOIS, P. JOB, R. AUDUBERT.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).




HUET
PARIS

La Société de Chimie Physique *vient d'être douloureusement frappée par la mort de deux de ses anciens Présidents,* Paul JOB, *décédé, à l'âge de 70 ans, le 29 juillet dernier, et René* AUDUBERT, *décédé, à l'âge de 65 ans, le 18 août 1957.*

Paul JOB *était Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris et Examinateur des Elèves à l'Ecole Polytechnique; il avait présidé la* Société de Chimie Physique *de 1946 à 1948. Il avait été l'un des pionniers de l'application des méthodes physicochimiques à l'étude des réactions en solution et on lui doit, en particulier, de belles recherches sur la détermination par voie spectrophotométrique de la structure des complexes.*

René AUDUBERT *était Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris et au Conservatoire National des Arts et Métiers. Secrétaire Général de la* Société de Chimie Physique *de 1937 à 1948, il en fut Président de 1948 à 1950. Il dirigeait le* Journal de Chimie Physique *depuis de nombreuses années et nous lui devons une particulière reconnaissance pour avoir réussi à en maintenir la parution dans des circonstances exceptionnellement difficiles. Son activité scientifique s'était manifestée surtout dans le domaine de l'électrochimie, par l'étude de la surtension et de l'électrophorèse, et dans celui de la chimiluminescence, par l'étude de l'émission de radiations ultraviolettes au cours de réactions chimiques.*

Nous avons appris aussi avec un profond regret la disparition de Léon-Joseph OLMER, *doyen honoraire de la Faculté libre des Sciences de Paris, décédé le 7 juillet 1957, à l'âge de 80 ans; membre d'honneur de notre société, il en avait été le trésorier de 1923 à 1937.*

Des notices nécrologiques paraîtront dans le Journal de Chimie Physique. *Nous tenons, dès maintenant, à renouveler ici à Madame Paul* JOB *et à Madame René* AUDUBERT, *ainsi qu'aux trois familles, l'assurance de la part profonde que nous prenons à leurs deuils et à leur tristesse.*

N° 63. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES ARGENTI-CHLORURES

I. — Étude des solutions de chlorure de potassium (*).

HENRI CHATEAU et Mlle BERNADETTE HERVIER

(Laboratoire de Recherches Kodak. Pathé)

(Manuscrit reçu le 13-4-1957.)

SOMMAIRE

La solubilité du chlorure d'argent dans les solutions de chlorure de potassium à la température de 25° C est due à la formation des complexes $AgCl_2^-$ et $AgCl_4^{---}$. Les constantes de dissociation sont respectivement $5{,}80.10^{-6}$ et $7{,}31.10^{-7}$. Pour les concentrations de chlorure de potassium comprises entre 0,1 et 0,5 M le complexe $AgCl_2^-$ prédomine, tandis que pour les concentrations supérieures à 1,5 M l'ion $AgCl_4^{---}$ est nettement prépondérant.

Entre 0,5 M et 1,5 M les deux ions complexes coexistent avec une importance relative voisine.

Historique.

Les solutions aqueuses de chlorures alcalins sont capables de dissoudre du chlorure d'argent par formation de complexes. En raison de l'intérêt de ce phénomène pour différentes techniques photographiques (en particulier étude d'un fixateur sélectif ou non sulfurant), nous avons étendu nos recherches sur les complexes halogénés de l'argent aux solutions de chlorure.

Afin d'apporter plus de généralités, nous avons travaillé sur des milieux neutre et acide. Dans ce premier mémoire on considère seulement l'étude des solutions neutres de chlorure de potassium.

Introduction.

Il semble que FORBES [1] en 1911 fut le premier à mesurer la solubilité du chlorure d'argent dans des solutions de divers chlorures. Cet auteur suppose l'existence probable des trois complexes $AgCl_3^{--}$, $AgCl_4^{---}$ et $AgCl_5^{----}$ dans des solutions de chlorure de sodium de concentrations variant entre 1M et 5M. Pour les concentrations inférieures à 0,5M les résultats peuvent s'expliquer avec l'hypothèse d'ions $AgCl_2^-$ et de molécules non dissociées de ClAg en solution. Ultérieurement FORBES et COLE [2] reprennent ces mesures avec des solutions très diluées de ClNa et trouvent 5.10^{-6} pour constante de dissociation du complexe $AgCl_2^-$. PINKUS et BERKOLAÏKO[3] prouvent, par leurs expériences effectuées en milieu ClK que les résultats de FORBES sont bien en accord avec la formation d'ions complexes et non pas la résultante d'un « effet de sel ».

BARNEY, ARGERSINGER et REYNOLDS [4] admettent également la formation de l'ion $AgCl_2^-$ en solution diluée et indiquent $2{,}2.10^{-6}$ comme constante de dissociation.

KORENMAN [5] pour ce même complexe admet la constante de $2{,}30.10^{-6}$.

JONTE et MARTIN [6] emploient une technique radioactive pour mesurer la solubilité de ClAg dans des solutions de ClNa de concentrations inférieures à 0,1M additionnées de très petites quantités d'acide perchlorique. Ces deux auteurs montrent aussi l'existence de molécules non dissociées de ClAg en solution et de l'ion $AgCl_2^-$. Les constantes sont respectivement $4{,}9.10^{-4}$ et $5{,}68.10^{-6}$.

Enfin, LEDEN ( ), puis BERNE et LEDEN ( ) admettraient successivement : molécules ClAg, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{--}$, $AgCl_4^{---}$.

Toutes ces études effectuées en milieu peu acide ou neutre reposent sur des résultats de mesures de solubilité.

En fait, dans ces conditions opératoires, la technique d'analyse mathématique ne permet pas de déterminer en valeur absolue les coefficients m et n d'un ion complexe $Cl_mAg_n^{(m-n)}$ (−) mais seulement la différence m-n.

Les résultats expérimentaux ne sont pas directe-

(*) Communication n° 1 813 V des Laboratoires de Recherches Kodak-Pathé présentée au XVe Congrès International de Chimie pure et appliquée (Lisbonne, septembre 1956.)

ment utilisables et l'on doit tenir compte des trois facteurs suivants :

a) Les valeurs de solubilité mesurée sont parfois trop grandes en raison d'une sursaturation ou d'une erreur par excès dans les techniques néphélométriques.

b) Le coefficient d'activité de tous les ions doit être connu.

c) La possibilité de coexistence en importance voisine de deux ou plusieurs complexes.

En milieu dilué ($< 0,1$ M) tous les auteurs cités sont d'accord pour admettre l'existence de l'ion complexe $AgCl_2^-$. Cet accord peut s'expliquer par la prépondérance de ce composé et par les erreurs négligeables commises sur les coefficients d'activité. En particulier, l'ion $AgCl_2^-$ ne porte qu'une seule charge négative. Dans les solutions plus concentrées les remarques ci-dessus doivent devenir importantes et c'est la raison pour laquelle on ne peut affirmer en toute rigueur que les complexes $AgCl_3^{--}$, $AgCl_4^{---}$, $AgCl_5^{----}$ existent réellement tous les trois.

Kratohvil, Tezak et Vouk [9] reprennent les résultats numériques des auteurs cités plus haut et utilisent une méthode graphique qui ne modifie en rien la technique générale d'analyse. Les résultats quelquefois nouveaux ainsi obtenus ne sont pas probants car Kratohvil et ses collaborateurs ne considèrent pas la présence simultanée de plusieurs complexes dans certains intervalles de concentration en chlorure.

Afin de mieux préciser la nature et la stabilité des complexes argenti-chlorures, nous avons repris et complété les mesures expérimentales en appliquant la technique déjà utilisée pour l'étude de divers complexes de l'argent [10,12].

Technique expérimentale.

A 25° on ajoute progressivement une solution titrée de nitrate d'argent à des solutions de chlorure de potassium de concentration molaire s'échelonnant entre 0,1 et 4. Cette dernière valeur est très proche de la saturation (4,16 molaire).

La formation de complexes est suivie potentiométriquement à l'aide de deux électrodes d'argent et, éventuellement d'une électrode de sulfure d'argent dont on détermine le potentiel par rapport à une électrode de référence au calomel contenant une solution saturée de chlorure de potassium.

Un pont de nitrate de potassium 2M relie l'électrode au calomel à la solution à analyser.

Le potentiel normal de l'électrode d'argent à 25° est égal à 0,7992 V et le potentiel de l'électrode au calomel saturée 0,2412 V [10,13].

Lorsque la quantité d'argent ajouté est suffisante pour provoquer un début de précipitation de ClAg, on peut calculer le potentiel vrai de l'électrode au chlorure d'argent, son potentiel normal étant 0,2225 V [10]. Les différences de potentiel de jonction liquide sont déterminées par comparaison avec le potentiel mesuré. En ce point une électrode d'argent doit donner un potentiel égal à celui d'une électrode de ClAg, ce qui permet de déceler les déviations systématiques, l'électrode à sel étant très stable et fidèle.

Les différences de potentiel de jonction liquide sont toujours faibles. Celles-ci sont représentées en fonction de la concentration en chlorure sur la figure 1.

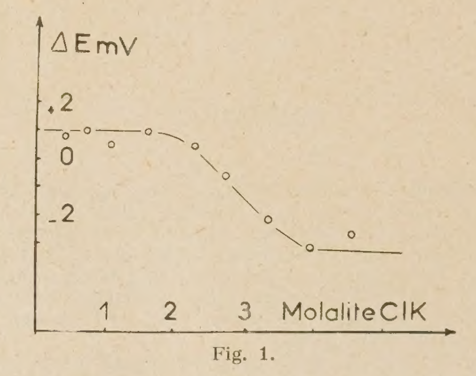


Fig. 1.

Coefficients d'activité des ions.

Les coefficients d'activité des solutions de chlorure de potassium ont été déterminés avec précision par Harned et Cook [14] et Robinson et Stokes [15]. L'accord entre ces deux séries de résultats est bon. Nous avons reporté sur la figure 2 les

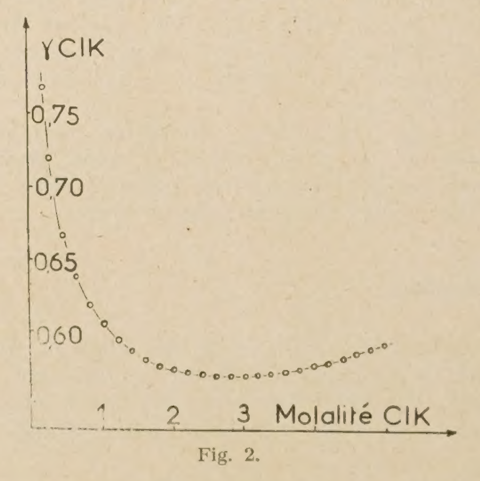


Fig. 2.

variations de γ_{Cl_K} en fonction de la molalité en ClK. La relation entre molarité et molalité a été

déterminée d'après les résultats de mesures de densités publiées dans la littérature. Sauf spécification, les concentrations portées sur les figures sont exprimées en molalité. Nous avons adopté, suivant la convention française, les parenthèses () pour exprimer les concentrations et les crochets [] pour les activités. Le signe γ est réservé au coefficient d'activité molal.

Pour le coefficient d'activité des ions chlorure on a pris $\gamma_{Cl^-} = \gamma_{K^+} = \gamma^{\pm}_{ClK}$, d'après la convention généralement admise et suivant une suggestion de Mac INNES (16).

Pour la détermination des formules, on a supposé en première approximation que le coefficient d'activité d'un ion complexe est, dans le domaine de concentrations étudié, proportionnel à celui des ions Cl^- ; $\gamma_C = a\gamma_{Cl^-}$, a étant une constante. Cette hypothèse est d'autant plus justifiée que l'on considère un intervalle plus étroit de concentrations en chlorure alcalin.

Interprétation des courbes expérimentales.

D'une façon analogue à celle précédemment décrite (10) nous pouvons calculer les coefficients m et n de l'ion complexe $Ag_n\ Cl_m^{(m-n)}$ (–) à partir des courbes potentiométriques qui ont l'allure de celle représentée figure 3.

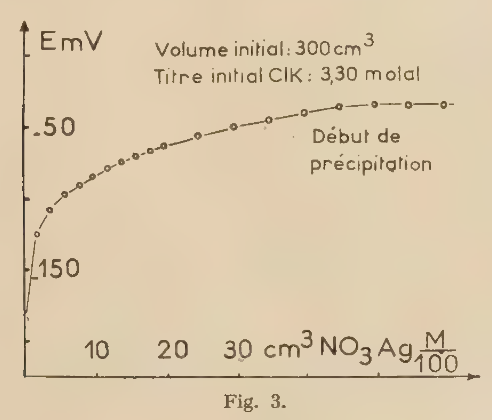


Fig. 3.

Rappelons que l'indice de l'argent n peut être calculé au début de chaque courbe potentiométrique par la relation

$$\log(NO_3Ag) = n \log[Ag^+] + A \qquad (1)$$

A étant une constante dépendant de la concentration en chlorure de potassium.

On sait que, dans ces conditions, les coefficients d'activité n'interviennent pas dans le calcul de n (11).

L'indice m du chlore peut être déterminé en considérant les points des différentes courbes potentiométriques correspondant à une même activité en ions argent. Tous ces points sont reliés par l'équation :

$$\log(NO_3Ag) + \log\gamma_C = m \log[Cl^-] + B \qquad (2)$$

où B est une constante.

Suivant la remarque ci-dessus, on a pris $\gamma_c = a\gamma_{Cl^-}$ de sorte que l'équation [2] devient :

$$\log(NO_3Ag) + \log\gamma_{Cl^-} = m \log[Cl^-] + C \qquad (3)$$

où C est une constante.

Les relations [1] et [3] ne sont valables que si un seul complexe est présent en solution, mais elles sont cependant utilisables dans le cas où plusieurs complexes coexistent à condition que l'un d'eux prédomine nettement.

Toutefois, si n est égal à 1 pour tous les complexes en présence, la relation [1] devient rigoureuse quels que soient le nombre et l'importance de ces complexes.

Détermination de n.

Dans les conditions précisées ci-dessus, si l'on porte, selon l'équation [1] les variations de log (NO_3Ag) en fonction de log $[Ag^+]$ on doit obtenir une droite de pente n.

L'expérience montre que, quelle que soit la concentration en chlorure de potassium considérée, on obtient toujours des droites, de pente variant entre 0,95 et 1,10. Quelques exemples sont donnés figure 4.

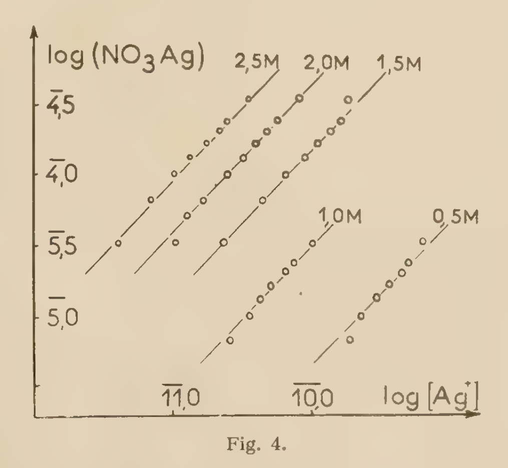


Fig. 4.

L'indice de l'argent dans les complexes argenti-chlorures est donc toujours égal à 1. Il est à remarquer que, pour tous les complexes argentiques que nous avons étudiés, l'indice de l'argent est 1.

Détermination de m.

La figure 5 représente les variations de $\log(NO_3Ag) + \log \gamma_{Cl^-}$ en fonction de $\log [Cl^-]$ pour

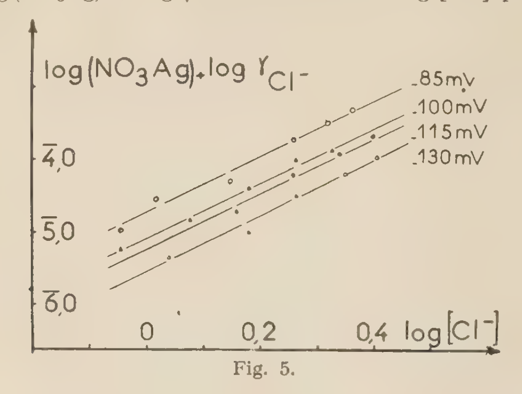


Fig. 5.

des activités en argent correspondant aux potentiels : — 85, — 100, — 115 et — 130 millivolts par rapport à l'électrode au calomel saturée.

D'après l'équation [3] on devrait obtenir des droites de pente *m*.

Pour ces quatre activités, qui correspondent à des concentrations variant entre 1,5 et 4 Molaire, on obtient effectivement des droites. Les pentes de ces droites sont égales à 4.

Si l'on choisit des potentiels plus positifs, on peut utiliser les résultats potentiométriques des solutions plus diluées.

La figure 6 correspond aux valeurs obtenues avec les potentiels — 50, — 40, — 20 et + 10 millivolts.

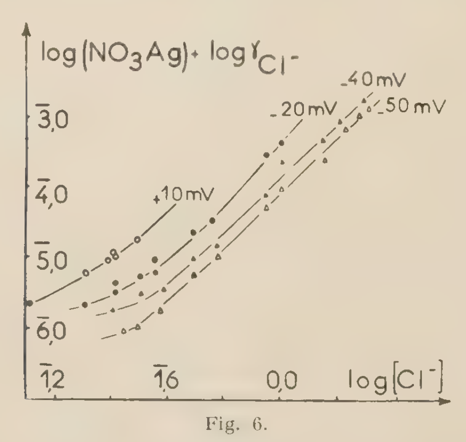


Fig. 6.

Les courbes ne sont pas toujours linéaires et les valeurs de *m* déduites des tangentes aux courbes ne sont pas entières, mais décroissent de 3,86 à 2,36.

D'après l'ensemble de ces résultats, le complexe prépondérant dans les solutions concentrées de chlorure de potassium (1,5 à 4 molaire) a pour formule $AgCl_4^{---}$. Aux concentrations inférieures à 1,5 M où *m* est plus petit que 4, on est conduit à supposer qu'il se forme un ou plusieurs complexes moins riches en chlore que $AgCl_4^{---}$. Pour connaître exactement la formule de ces composés, on a procédé suivant la technique déjà décrite [10]. La formule du complexe supérieur étant connue, on peut en déterminer la constante de dissociation d'après les résultats obtenus aux concentrations élevées. Il est alors possible, pour chaque concentration en chlorure, et pour chaque activité en ions argent, de calculer la quantité d'argent combiné à l'état de $AgCl_4^{---}$. En déduisant cette valeur de la quantité totale ajoutée on détermine l'argent restant pour les complexes inférieurs.

S'il ne se forme qu'un seul complexe à côté de $AgCl_4^{---}$, la relation

$$\log(NO_3Ag) + \log \gamma_c = m \log [Cl^-] + C$$

où (NO_3Ag) représente la concentration du complexe inconnu doit conduire à des droites dont le coefficient angulaire est un nombre entier.

L'expérience vérifie ces conclusions théoriques et pour les potentiels déjà considérés (de — 50 à + 10 millivolts) on obtient des droites de pente comprise entre 1,8 et 2,06, c'est-à-dire que pratiquement $m = 2$ (fig. 7).

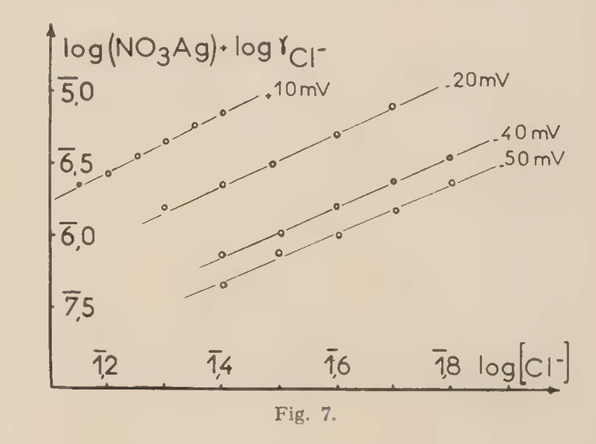


Fig. 7.

Il apparaît donc qu'aux concentrations inférieures à 1,5M existe un second complexe de formule $AgCl_2^-$. Celui-ci est toujours accompagné d'une proportion plus ou moins élevée de $AgCl_4^{---}$ sauf pour les concentrations inférieures à 0,2M où la teneur de ce dernier complexe devient négligeable. Les deux complexes coexistent dans un assez grand domaine de concentrations et c'est pourquoi nous n'avons pas toujours obtenu des valeurs entières pour *m* dans la première partie de l'analyse mathématique.

Détermination des constantes de dissociation.

La constante de dissociation du complexe $AgCl_4^{---}$ a été tout d'abord calculée en supposant que cet ion existe seul aux fortes concentrations. La valeur obtenue a permis de calculer la formule du second complexe. Cependant, pour une meilleure précision nous avons tenu compte, dans la suite, de la coexistence des deux complexes et opéré par approximations successives. Les deux constantes obtenues à partir des équations :

$$\frac{[Cl^-]^2\,[Ag^+]}{[AgCl_2]} = K_{2-1} \quad \text{et} \quad \frac{[Cl^-]^4\,[Ag^+]}{[AgCl_4]} = K_{4-1}$$

ont été calculées en admettant que le facteur de proportionnalité « a » entre le coefficient d'activité du complexe et le coefficient d'activité des ions chlorure est égal à 1.

Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau I en regard des potentiels de références qui ont servi à la détermination.

TABLEAU I

Potentiel en mV	$\log K_{4-1}$	$\log K_{2-1}$
— 130	7,92	
— 115	7,91	
— 100	7,82	
— 85	7,79	
— 70	$\bar{7}$,84	
— 60	$\bar{7}$,94	
— 50	$\bar{7}$,86	$\bar{6}$,83
— 40	$\bar{7}$,87	$\bar{6}$,82
— 20		6,67
0		$\bar{6}$,80
+ 10		6,70
Moyenne	$\bar{7}$,864	$\bar{6}$,764

On voit d'après ce tableau, que K_{3-1} et K_{4-1} sont à peu près constants et on ne décèle pas de déviations systématiques.

A 25°, on a

$$K_{2-1} = 5{,}80 \cdot 10^{-6}$$
$$K_{4-1} = 7{,}31 \cdot 10^{-7}$$

Ce résultat semble justifier l'hypothèse $\gamma_c = a\gamma_{Cl^-}$. Comme dans le domaine de concentrations en chlorure étudié, γ_{Cl^-} ne varie qu'entre 0,57 et 0,77, γ_c ne doit pas varier beaucoup.

Notons que « a » n'est peut-être pas égal à 1. Cependant « a » doit être voisin de 1 pour l'ion complexe $AgCl_2^-$ qui ne porte qu'une seule charge négative comme l'ion Cl^-.

On peut donc considérer comme constante vraie de dissociation la valeur $5{,}80\ 10^{-6}$ donnée pour le complexe $AgCl_2^-$. Quant à la valeur $7{,}31\ 10^{-7}$ du complexe $AgCl_4^{---}$ elle peut être utilisée comme une véritable constante, quelle que soit la concentration en chlorure, à condition de respecter la convention que nous avons prise, c'est-à-dire $\gamma_c = \gamma_{Cl^-}$

On notera l'accord entre la valeur que nous avons obtenue pour la constante K_{2-1} et celle publiée par JONTE et MARTIN.

La concordance est d'autant plus remarquable que ces auteurs ont étudié un domaine de concentrations qui ne recoupe pas l'intervalle étudié dans ce mémoire. La constante donnée par FORBES et COLE se rapproche également de celle de JONTE et MARTIN.

Solubilité du chlorure d'argent dans les solutions de chlorure de potassium à 25°.

L'addition de nitrate d'argent à une solution de chlorure de potassium conduit à la formation des deux complexes tant que le produit de l'activité des ions argent par celle des ions chlorure est inférieur au produit de solubilité du chlorure d'argent.

Lorsque cette valeur est atteinte, le chlorure d'argent commence à précipiter. Si l'on remplace le nitrate d'argent par du chlorure d'argent, la solubilité maximum est pratiquement la même; en effet, celle-ci étant toujours faible, à saturation la quantité d'ions chlorure apportés par le ClAg est négligeable devant celle de la solution de chlorure alcalin.

La solubilité théorique du chlorure d'argent peut être calculée par la formule suivante :

$$S = (AgCl_2^-) + (AgCl_4^{---}) = K_{ClAg}\,(Cl^-)\left(\frac{1}{K_{2-1}} + \frac{[Cl^-]^2}{K_{4-1}}\right)$$

où $K_{ClAg} = 1{,}77 \cdot 10^{-10}$ représente le produit de solubilité à 25° du chlorure d'argent [10, 17].

Les solubilités ainsi calculées en fonction de la concentration de la solution de chlorure de potassium

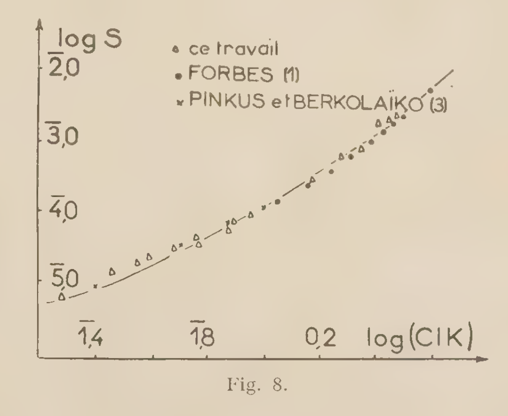


Fig. 8.

sont reportées sur la figure 8 en trait plein. On a également reporté sur cette figure les valeurs des

solubilités mesurées au cours de cette étude ou déterminées directement par d'autres auteurs. Pour des raisons d'usage pratique, les coordonnées de la figure 8 sont exprimées en molarité ou molécules par litre de solution. L'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques confirme nos résultats.

Discussion et conclusion.

L'existence des deux complexes $AgCl_2^-$ et $AgCl_4^{---}$ qui ont été signalés par divers auteurs est confirmée dans le présent travail. Pour le chlorure de potassium il ne peut se former en quantité appréciable de complexe contenant plus de 4 atomes de chlore, car même au voisinage de la saturation en ClK, la valeur trouvée pour le coefficient *m* est toujours égale à 4.

Cette étude n'a pas permis de mettre en évidence la présence de molécules de ClAg en solution, mais leur concentration dans la solution la plus diluée que nous ayons analysée est encore très petite devant celle du complexe $AgCl_2^-$.

Potentiométriquement, il est difficile d'étudier les solutions dont la concentration est inférieure à 0,1M en raison de la non reproductibilité des mesures et des erreurs apportées par l'argent métallique de l'électrode indicatrice.

Quelle que soit la concentration en chlorure de potassium, nous n'avons pas trouvé le complexe $AgCl_3^{--}$. Les divers auteurs qui ont signalé l'existence de ce complexe ont négligé de tenir compte de la présence simultanée des deux complexes $AgCl_2^-$ et $AgCl_4^{---}$. Dans un certain intervalle de concentration en chlorure de potassium, on peut évidemment confondre l'effet des deux complexes avec celui d'un complexe unique de composition intermédiaire. Dans ces conditions, les deux complexes $AgCl_2^-$ et $AgCl_4^{---}$ ont été assimilés avec le complexe $AgCl_3^{--}$.

Les solutions de chlorure de potassium ne permettent pas l'étude des concentrations supérieures à 4,16 molaire en ions chlorure. Avec d'autres sels de l'acide chlorhydrique, et avec l'acide lui-même, on peut dépasser cette limite. L'étude de ces solutions fait l'objet du prochain mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G.S. Forbes. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1911, **33**, 1 937.
(2) G.S. Forbes et H.I. Cole. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 2 492.
(3) A. Pinkus et N. Berkolaïko. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 364.
(4) J.E. Barney, W.J. Argersinger et C.A. Reynolds. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3 785.
(5) I.M. Korenman. — *Chem. Abstr.*, 1946, **40**, 7 034; d'après *Jl. Gen. Chem.*, (URSS), 1946, **16**, 157.
(6) J.H. Jonte et D.S. Martin. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2 052.
(7) I. Leden. — *Chem. Abstr.*, 1953, **47**, 10 392; d'après *Svensk Kem. Tidskr*, 1952, **64**, 249.
(8) E. Berne et I. Leden. — *Chem. Abstr.*, 1953, **57**, 10 392; d'après *Svensk Kem. Tidskr.*, 1953, **65**, 88.
(9) J. Kratohvil, B. Tezak et V.B. Vouk. — *Arhiv za Kemiju*, 1954, **26**, 191.
(10) J. Pouradier, A.M. Venet et H. Chateau. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 375.
(11) H. Chateau et J. Pouradier. — *Sci. Indust. Phot.*, 1953, **24** [2], 129.
(12) H. Chateau, M. Durante et B. Hervier. — *Sci. Indust. Phot.*, 1956, **27**, 81.
(13) H. Chateau. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 590.
(14) H.S. Harned et M.A. Cook. — *Jl. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1 290.
(15) R.A. Robinson et R.H. Stokes. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 612.
(16) D.A. Mac Innes. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 1 086.
(17) E.A. Guggenheim et J.E. Prue. — *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 231.

N° 64. — LA MÉTHODE DES RADICAUX PIÈGES : LA DÉCOMPOSITION PHOTOCHIMIQUE DU BENZÈNE A 77 °K

par SYDNEY LEACH et EVA MIGIRDICYAN

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris.*]

SOMMAIRE

La photodécomposition du benzène en solution dans un verre organique rigide à 77° K a été étudiée au moyen de la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet. Immédiatement après l'irradiation on observe une bande continue qui débute à 2 800 Å et qui s'étend vers l'ultraviolet lointain.
Cette bande est attribuée au biradical formé par la rupture d'une liaison carbone-carbone. Elle disparaît si l'on réchauffe la solution pour être remplacée par quatre bandes discrètes attribuées à l'hexatriène formé par addition d'atomes d'hydrogène au biradical, l'hydrogène étant extrait du solvant.
On montre que l'hypothèse de la stéréoisomérie de l'hexatriène invoquée par GIBSON, BLAKE et KALM permet d'interpréter l'ensemble des résultats. Le mécanisme de la photodécomposition du benzène est discuté.

I. — Introduction.

Un des problèmes fondamentaux de la chimie des radiations est celui des mécanismes de la dissipation et de la transformation de l'énergie absorbée par les molécules. En photochimie les molécules sont portées à des états électroniques excités ou bien sont ionisés par suite de l'absorption de l'énergie lumineuse. Cette énergie absorbée peut être dissipée ou transformée soit par des processus sans dissociation (fluorescence, phosphorescence, conversion interne (*), transfert d'énergie, dissipation par collision inélastique) — soit par des processus de décomposition — (dissociation spontanée, dissociation par prédissociation, réaction chimique à l'état excité). En outre, pour les ions, il peut y avoir neutralisation ou transfert de charge.

Dans une réaction photochimique ces divers processus peuvent être en compétition et souvent se succèdent dans un très court intervalle de temps. D'autre part, puisque l'apport d'énergie lumineuse est d'habitude continu et de longue durée par rapport aux durées de vie correspondant aux processus élémentaires, il peut y avoir absorption d'énergie lumineuse par des molécules transformées, postérieurement à l'acte primaire, et par conséquent, des réactions qui ne sont pas du premier ordre par rapport à l'intensité lumineuse.

Pour étudier ces divers phénomènes on peut modifier les conditions *physiques* dans lesquelles se fait la transformation de l'énergie absorbée. Les paramètres que l'on fait varier sont d'habitude ceux qui régissent les collisions entre molécules, leur diffusion, leur perturbation magnétique ou électrique; c'est ainsi qu'on peut modifier la durée de vie des molécules dans divers états d'énergie, leurs possibilités de réagir ou de se décomposer, leur facilité de passage entre divers états électroniques ou vibrationnels.

L'investigation de la transformation d'énergie lumineuse absorbée par des molécules en milieu rigide à basse température est un moyen puissant pour révéler des processus qui s'observent difficilement à l'état gazeux ou liquide. On peut notamment étudier, dans des conditions favorables, la phosphorescence des molécules aromatiques [1] ainsi que certains stades intermédiaires de leur transformation photochimique [2,3].

Nous avons entrepris un travail sur la photodécomposition du benzène et de ses monodérivés dans un milieu rigide à 77° K dans l'espoir d'améliorer nos connaissances sur « le sort » de l'énergie lumineuse absorbée par ces molécules. De tels renseignements aideraient à comprendre les mécanismes intimes de réactions radiochimiques de ces molécules [4]. Dans le présent article nous allons discuter les résultats de nos études sur la photodécomposition du benzène en milieu rigide à 77°K par irradiation avec la raie 2 537 Å du mercure.

(*) Un réarrangement de la molécule peut résulter de la conversion interne, par exemple dans certains cas de photoisomérisation.

II. — La photodécomposition du benzène. Travaux antérieurs.

a) A l'état gazeux.

A l'état gazeux le benzène se décompose sous l'action de la lumière de longueurs d'ondes inférieures à 2 100 Å. Krassina et Prileshajewa (5) ont observé la formation de H_2 moléculaire et de diphényle alors que Wilson et Noyes (6) ont détecté, outre l'hydrogène moléculaire, la présence d'acétylène et d'un solide qu'ils supposent être le cuprène.

Forbes et Cline (8) ont étudié une décomposition par la raie 1849 Å.

West (7) n'a observé aucune dissociation du benzène irradié avec la raie 2 537 Å.

Toutefois Scott et Steacie (9) ont démontré qu'à des températures plus élevées cette même irradiation provoque une décomposition photosensibilisée par la vapeur de mercure, les principaux produits de décomposition étant le diphényle et l'hydrogène moléculaire.

Porter et Wright (10) par la méthode de photolyse par étincelles, n'ont pas observé de décomposition du benzène alors que dans les mêmes conditions ses monodérivés se décomposent.

b) A l'état liquide et solide.

La photodécomposition du benzène en solution à la température ambiante n'a jamais été observée(11, 12) mais Gibson, Blake et Kalm (11) en irradiant à 77°K (état vitreux) par une lampe à mercure, une solution du benzène dans un mélange de solvants organiques ont trouvé que le C_6H_6 se décompose; ils ont identifié le produit de décomposition : l'hexatriène. Norman et Porter (12) ont retrouvé ce résultat et ont étendu ce travail aux benzènes monosubstitués.

III. — Considérations générales sur la méthode des radicaux pièges.

La durée de vie des radicaux libres produits à l'état gazeux ou liquide est extrêmement courte en général, mais peut être prolongée quasi-indéfiniment en évitant leur recombinaison et leur réaction avec d'autres molécules; ce qui peut être fait en les figeant dans un milieu rigide convenable, par exemple dans un solvant formant un verre à basse température (2, 11, 12), ou même à la température ambiante (13). La photolyse permet de créer des radicaux par décomposition de molécules se trouvant *déjà* en milieu rigide (*).

Les radicaux libres « piégés » peuvent s'observer par spectroscopie optique [absorption UV et visible (12) ou infrarouge (14, 15)] ou par résonance paramagnétique (13, 16).

Dans la méthode que nous utilisons le corps K qui se décompose par photolyse est en solution dans l'isopentane pur ou dans l'E.P.A. : mélange de cinq parties d'éther, cinq parties d'isopentane et deux parties d'alcool éthylique. Ces solvants donnent un verre transparent à la température de l'azote liquide, la transparence étant indispensable pour effectuer la photolyse et étudier la décomposition du corps K à l'aide des spectres d'absorption électroniques. La solution est irradiée par la raie 2 537 Å du mercure qui est absorbée uniquement par le soluté.

Le mécanisme de l'isolement des radicaux libres peut être compris comme suit (12) : la photodissociation du soluté K donne lieu à la formation de radicaux libres; une partie de l'énergie d'excitation, (l'excès d'énergie après rupture d'une liaison de K), se transforme en chaleur qui est transférée au milieu rigide; celui-ci fond localement, ce qui permet la diffusion des radicaux libres jusqu'à la dissipation de toute chaleur apportée par l'excitation; le milieu redevient rigide et les radicaux libres restent emprisonnés ou piégés au sein du verre.

La recombinaison des radicaux libres par l'effet de cage de Franck et Rabinowitch (17) ne semble pas jouer un très grand rôle dans ces conditions et n'empêche pas l'isolement d'une proportion décelable des radicaux libres formés.

Un autre phénomène qui pourrait empêcher l'observation des radicaux libres formés dans un milieu rigide est la possibilité de réaction de ceux-ci avec le solvant lui-même. Pour éviter ceci il faut travailler avec des solvants inertes comme les gaz rares ou des solvants qui ne réagissent que lentement avec des radicaux libres à la température des expériences.

IV. — Méthode expérimentale.

Les solvants formant le verre ainsi que le benzène utilisé dans les expériences sont des produits spectroscopiquement purs (18) exempts d'eau.

En refroidissant l'E.P.A. dans notre cellule de 300°K à 77°K il y a une contraction de volume de 20 %.

Les contraintes élastiques du verre rigide à 77°K

(*) Pour d'autres méthodes permettant de produire des espèces moléculaires labiles (pyrolyse, décharge électrique, etc...) il faut également piéger ces espèces aussi rapidement que possible après leur formation (14).

et son expansion au réchauffement peuvent faire casser la cellule C qui est en quartz à fenêtres parallèles F_1 et F_2 (fig. 1). Pour éviter cet inconvénient il faut que le réchauffement se fasse très rapidement afin de dégeler une couche de la solution rigide adjacente à la paroi et faciliter ainsi l'expansion du reste de la solution sans risque de casse.

La cellule est munie à son extrêmité d'un rodage femelle et peut ainsi être branchée à un système de pompage permettant de dégazer la solution.

Le vase Dewar D, en quartz, possède deux paires de fenêtres en quartz optique F_3F_4 et F_5F_6 tous parallèles entre eux et parallèles aux fenêtres F_1 et F_2 de la cellule.

Il faut opérer avec de l'azote liquide frais, car la présence d'oxygène condensé est gênante par ses bandes d'absorption situées dans l'ultraviolet [1, 19].

La cellule contenant la solution est plongée rapidement dans le Dewar plein d'azote liquide pour éviter toute condensation de CO^2 et de vapeur d'eau sur ses fenêtres.

Il faut couvrir le Dewar car la vapeur d'eau et de CO^2 se condensent au fur et à mesure sur les fenêtres intérieures et dans l'azote liquide diminue la transparence des milieux traversés par le faisceau lumineux.

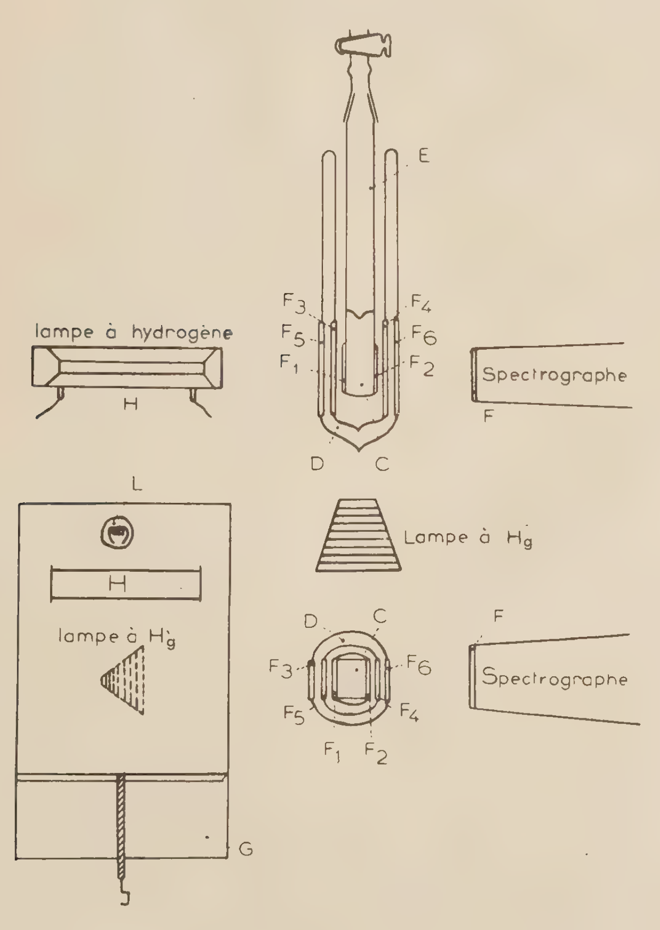


Fig. 1. — Montage schématique de l'appareil.

Le givre déposé sur les fenêtres extérieures F_5 et F_6 est enlevé par un balayage périodique d'air chaud.

Les spectres d'absorption de la solution dans la cellule C ont été enregistré en utilisant comme source de lumière continue une lampe H à hydrogène (lampe SCAD de 500 W).

Pour les spectres d'absorption obtenus sur plaques, on a utilisé le spectrographe Hilger Moyen E.498 ouvert à $f/12$ avec une dispersion spectrale de 20,5 Å/mm vers 3 300 Å. Des spectres d'absorption conduisant au calcul des coefficients d'absorption des

bandes de la solution à 300°K ont également été mesurés au moyen d'un spectrophotomètre Unicam SP.500.

L'irradiation se fait au moyen d'une lampe à Hg.A à basse pression en forme de spirale cônique.

Les expériences ont été faites à des concentrations en benzène dans l'E.P.A. ou l'isopentane qui varient de $1{,}1.10^{-3}$M à $4{,}5.10^{-6}$M.

Les temps d'irradiation s'échelonnent entre 2′ et 60′.

Les plaques utilisées sont les suivantes : Guilleminot P. 66, Guilleminot plaque spéciales pour l'effet Raman et les plaques Kodak O*a*O.

Les détails expérimentaux complémentaires seront publiés ultérieurement.

V. — Expériences et résultats.

1. — *Benzène dans l'E.P.A.*

a) *Solution de concentration* $4{,}5.10^{-6}$M.

Les spectres d'absorption de la solution de concentration $4{,}5.10^{-6}$M avant irradiation ne montrent aucune bande d'absorption dans la région 2 200 à 8 000 A ni à 300°K (état liquide) ni à 77°K (état vitreux). La concentration du benzène est trop faible pour que son spectre d'absorption dans la région 2 600Å soit observable dans nos conditions expérimentales. Mais après une irradiation de dix minutes à 77°K le spectre d'absorption de la solution comporte une bande continue C non signalée jusqu'à présent qui débute à 2 800 A et s'étend vers l'UV. Superposées à cette bande continue se trouvent trois bandes discrètes B, de faible intensité et larges de 20 à 40 Å. Les maxima d'absorption de ces bandes B se situent vers 2 772, 2 670 et 2 585Å. Après réchauffement à 300°K la bande C disparaît et les trois bandes discrètes B augmentent notablement d'intensité; en même temps elles se déplacent d'environ 50 à 60 Å vers l'UV (voir tableau I).

Sur les spectres d'absorption pris à l'Unicam on voit même apparaître un coude indiquant l'existence d'une quatrième bande B vers 2 430 Å.

Quand on porte cette solution de nouveau à 77°K, les bandes B reviennent à leurs positions antérieures mais sont plus intenses encore qu'à 300°K. La bande C ne réapparaît pas.

Si l'on réchauffe à nouveau la solution à 300°K, les bandes B reprennent les intensités et les positions qu'elles avaient précédemment à cette température.

Notons que la bande B centrale (2 670 Å à 77°K; 2 615 Å à 300°K) est plus intense que ses voisines. Le rapport des intensités des bandes est sensiblement le même aux deux températures.

On peut supposer que la bande continue C est due à une première substance S_1 formée lors de la photolyse du benzène.

Par réchauffement, cette bande C disparaît et ne se reforme pas au refroidissement. La substance S_1 a donc disparu. Nous pensons qu'elle a réagi avec le solvant pour former une substance stable S_2 à laquelle appartiennent les bandes B.

Nous discuterons plus loin de l'identification des substances S_1 et S_2.

b) *Solutions de concentrations plus grandes que* $4{,}5.10^{-6}$M *dans l'E.P.A.*

La série d'opérations qui vient d'être décrite a été répétée pour des solutions de concentrations $4{,}5.10^{-5}$M — $2{,}2.10^{-4}$M et $1{,}1.10^{-3}$M. L'intensité des bandes augmente avec la concentration en benzène mais les résultats qualitatifs restent les mêmes.

Pour les deux dernières concentrations, les bandes d'absorption du benzène se superposent à la bande continue C et aux bandes B.

La figure 2 reproduit un cliché des spectres d'absorption de la solution de benzène dans l'E.P.A. à $1{,}1.10^{-3}$M après une irradiation de deux minutes à 77°K. On voit nettement le déplacement des bandes B et leur augmentation d'intensité en passant de 300°K à 77°K.

La figure 3 donne les spectres d'absorption pris à l'Unicam de solutions à $1{,}1.10^{-3}$M et $2{,}2.10^{-4}$M à

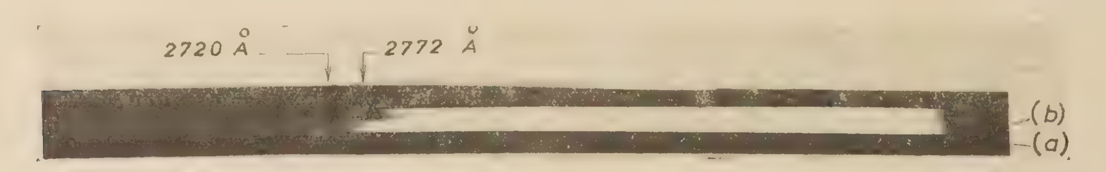


Fig. 2. — Spectre d'absorption de la solution du benzène dans l'E.P.A. à $1{,}1 \times 10^{-5}$ M après irradiation.

a) Spectre pris à 300° K.

b) Spectre pris après un refroidissement renouvelé à 77° K.

300°K après l'irradiation à 77°K (spectres M et N) après soustraction du spectre du benzène.

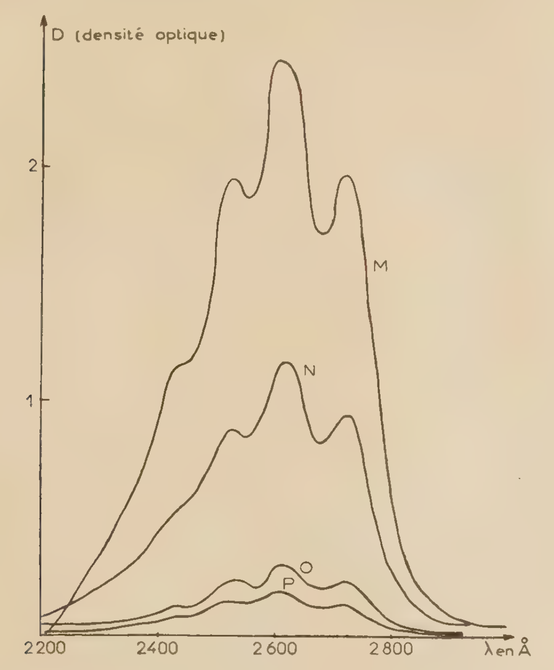


Fig. 3. — Spectres d'absorption (bandes B) de la substance S_2 « hexatriène » formée après irradiation à 77° K de la solution du benzène dans l'E.P.A. et réchauffement à 300° K.

Courbes	Solvants	Concentrations
M	EPA	$1{,}1.10^{-3}$ M
N	EPA	$2{,}2.10^{-4}$ M
O	isopentane	$1{,}1.10^{-3}$ M
P	isopentane	$2{,}2.10^{-4}$ M

Le coude à 2 430 A apparaît nettement.

Nous verrons plus tard que la quantité de benzène transformé n'excède pas 10 %.

Le rapport des intensités d'absorption des bandes B aux deux concentrations est de l'ordre de 2 :1 tandis que le rapport des concentrations est de 5 :1.

Ceci montre qu'il y a pendant la photolyse, un effet d'écran interne dû à l'absorption (bande C) de la substance mère S_1. Par suite de cette auto-absorption la lumière pourra produire dans la solution $1{,}1.10^{-3}$M seulement deux fois plus de molécules S_1 que dans la solution $2{,}2.10^{-4}$M et non pas cinq fois plus; le même rapport se retrouvera pour la substance-fille S_2.

2. — *Benzène dans l'isopentane.*

Les expériences décrites dans la section V. 1. ont été répétées dans l'isopentane aux mêmes concentrations.

Pour chaque stade du cycle d'opérations nous avons juxtaposé les spectres d'absorption des solutions dans l'E.P.A. et l'isopentane.

Pour des concentrations suffisamment faibles pour que le spectre du benzène ne perturbe pas les observations et après des temps d'irradiations égaux (deux minutes) les résultats sont les suivants :

a) L'intensité de la bande C est sensiblement la même dans l'isopentane et l'E.P.A., donc il y a formation d'une même quantité de substance S_1 dans les deux cas (voir fig. 4). Juste après l'irradiation, les bandes discrètes B ne sont pas présentes dans l'isopentane alors qu'on les observait faiblement dans l'E.P.A. (fig. 5).

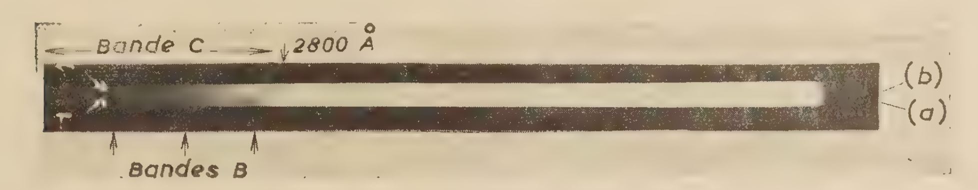


Fig. 4. — Spectre d'absorption de la solution de concentration $4{,}5.10^{-6}$ M immédiatement après une irradiation de même durée.

a) dans l'E.P.A.
b) dans l'isopentane.

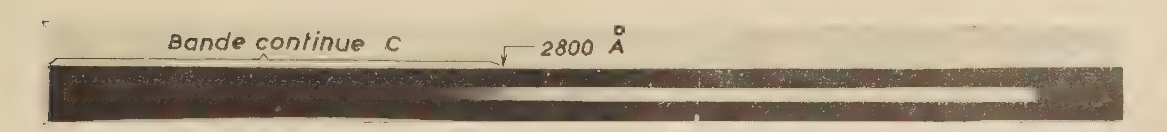


Fig. 5. — Spectre d'absorption de la solution de concentration $4{,}5.10^{-6}$ M dans l'isopentane immédiatement après une irradiation de 20 mn à 77° K.

b) Au réchauffement il y a disparition de la bande continue C et les bandes B apparaissent aux mêmes positions dans les deux solvants c'est-à-dire à 2 720, 2 615 et 2 525 Å respectivement.

c) A 77°K dans l'isopentane les bandes B sont déplacées vers 2 770 A, 2 670 et 2 585 Å et augmentent d'intensité exactement comme dans les solutions dans l'E.P.A.

Toutefois leur intensité dans l'E.P.A. est de six à huit fois plus grande que dans l'isopentane à la même température. (Voir fig. 3. Spectres O et P.).

3. — *Effet de la présence d'air.*

Après dégazage des solutions dans des ampoules scellées sous vide nous avons vérifié que le même cycle d'opérations conduit aux mêmes résultats c'est-à-dire que l'oxygène n'intervient pas.

4. — *Isolement de la raie* 2 537.

La raie 2 537 Å de la lampe d'irradiation a été isolée au moyen d'un filtre de chlore.

Les mêmes résultats ont été obtenus pour des doses équivalentes de rayonnement avec et sans filtre.

5. — *Irradiation des solvants seuls.*

Pour vérifier si les résultats obtenus n'étaient pas dus aux solvants seuls, nous les avons irradiés à basse température.

Aucun changement notable n'apparaît.

6. — *Stabilité de la substance* S_2.

La substance S_2 une fois formée soit dans l'isopentane, soit dans l'E.P.A. peut être gardée à l'obscurité jusqu'à 72 h au moins sans qu'il n'apparaisse de changement dans son spectre.

Mais son irradiation, à 300° K, par la lumière non filtrée de la lampe à mercure, fait disparaître les bandes B tandis que réapparaissent les bandes du benzène.

En comparant les spectres du benzène avant la formation de la substance S_2 et après cette deuxième irradiation, nous avons estimé que la quantité de benzène transformé n'excédait pas 10 %.

La disparition des bandes B est suivie à 2 720 A qui tombe dans une région où le benzène n'absorbe pas.

Après soustraction du spectre du benzène, une nouvelle bande qui est large et dont le maximum se trouve à 2 340 Å apparaît. On la voit sur la figure 6 : spectres R et S.

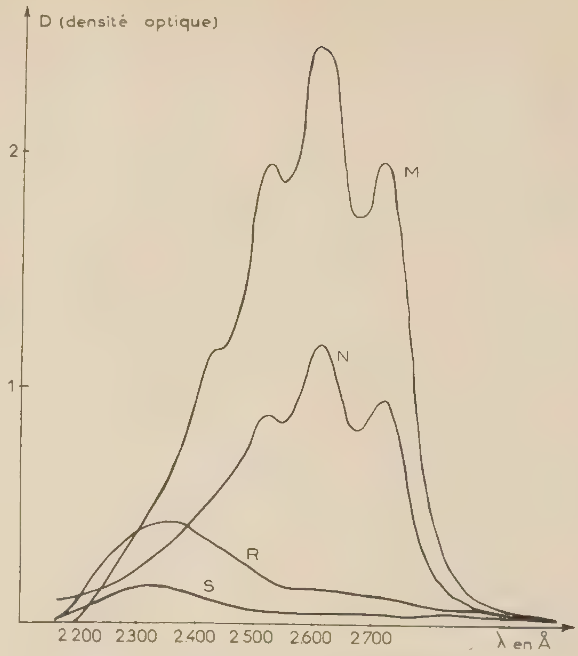


Fig. 6. — Hexatriène irradié à 300° K (solution dans l'E.P.A.) Spectres d'absorption après irradiation de la substance S_2 » hexatriène » à 300° K, les bandes du benzène étant soustraites.

Courbes	Concentration de la solution originale
M	$1{,}1 . 10^{-3}$ M
N	$2{,}2 . 10^{-4}$ M
R	$1{,}1 . 10^{-3}$ M
S	$2{,}2 . 10^{-4}$ M

VI. — Discussion des résultats.

1. — *Les bandes* B.

a) *Comparaison avec les travaux antérieurs.*

La clef de notre interprétation des résultats est l'identification de l'origine des bandes B. Nous considérons qu'elles sont dues à une substance stable formée par photodécomposition du benzène dans l'E.P.A. ou l'isopentane à 77° K, et, dans notre cas, formée principalement après réchauffement de la solution.

Gibson, Blake et Kalm [11] ainsi que Norman et Porter [12] ont observé trois bandes d'absorption juste après l'irradiation d'une solution du benzène dans l'E.P.A. ou dans l'isopentane [12]. Ces auteurs n'ont pas vu la bande continue C ; nous allons revenir sur ce point plus tard.

Les longueurs d'onde des bandes qu'ils ont observées à 77° K et à 300° K et les nôtres sont données dans le tableau I.

En ce qui concerne les mesures à 77° K dans l'E.P.A., nos résultats concordent avec ceux de NORMAN et PORTER pour les bandes α et β. Quant à

TABLEAU I

Longueurs d'onde en angstroms des bandes B *observées après décomposition photochimique du benzène à* 77° K.

A 300° K, après réchauffement de la solution irradiée				à 77° K			
	G.B.K. réf. 11	Présente étude		N. et P. réf. 12	Prés. étude	N. et P. réf. 12	Présente étude (**)
Solution	E.P.A. (*)	E.P.A.	Isopentane	E.P.A.	E.P.A.	Isopentane	Isopentane
Bande :							
α	2 750	2 720	2 720	2 766	2 772	2,781	2 772
β	2 640	2 615	2 615	2 659	2 670	2 672	2 670
γ	2 550	2 525	2 525	2 552	2 585	2 559	2 585
δ	—	2 430	2,430	—	—	—	—

(*) Mesures données par GIBSON, BLAKE et KALM ([11]) pour le benzène en solution dans un mélange d'isopentane et de méthyle cyclohexane. Ces auteurs mentionnent que les mêmes spectres ont été trouvés pour une solution dans l'E.P.A.
(**) Après réchauffement à 300° K et refroidissement à 77° K de la solution irradié.

l'écart de 30 A observé dans la position du maximum de la bande γ, il peut s'expliquer par le fait que NORMAN et PORTER font leurs mesures sur un spectre où sont superposées les bandes B et celles du benzène pouvant fausser les résultats, alors que dans notre cas, les bandes B apparaissent seules.

Toutefois NORMAN et PORTER ont décélé un écart de 5 à 15 Å entre les positions des maxima des bandes B à 77° K pour des solutions dans l'E.P.A. d'une part et l'isopentane d'autre part. Aucun déplacement de ce genre n'apparaît chez nous après juxtaposition des deux spectres.

Plus difficile à comprendre est l'écart de 25 à 30 A entre nos mesures des longueurs d'ondes des maxima des bandes B à 300° K et celles de GIBSON, BLAKE et KALM. Les conditions expérimentales sont à première vue très semblables dans les deux cas et les résultats devraient être identiques. Il est possible que cet écart soit dû à certains paramètres non contrôlés comme la vitesse du refroidissement de la solution originale.

Nous verrons plus loin une interprétation possible de ces déplacements.

GIBSON, BLAKE et KALM ont interprété les bandes B comme dues à l'hexatriène-1, 3, 5. Celui-ci serait formé par rupture du noyau benzénique, avec ensuite extraction d'hydrogène du solvant. Leur raison principale pour l'identification des bandes B comme appartenant à l'hexatriène est leur ressemblance avec le spectre d'absorption de l'hexatriène préparée chimiquement; pour corroborer cette interprétation ils ont démontré l'insaturation du corps responsable des bandes B et observé que les bandes B n'apparaissent pas si le solvant ne contient pas d'hydrogène (verre de perfluoro-2-méthyl-pentane).

Cette interprétation est plausible et permet de donner une interprétation satisfaisante de nos résultats ainsi que ceux d'autres auteurs. Dans ce but nous allons discuter maintenant les spectres électroniques et la stéréoisomérie de l'hexatriène.

b) *Les stéréoisomères et les spectres électroniques de l'hexatriène.*

L'hexatriène-1,3,5 est une molécule à trois liaisons doubles conjuguées C = C(d) et deux liaisous simples C-C(s) :

$$\overset{d_1}{H_2C = CH} \overset{s_1}{—} \overset{d_2}{CH = CH} \overset{s_2}{—} \overset{d_3}{CH = CH_2}$$

A l'état fondamental électronique N elle contient six électrons π, il en résulte qu'à l'état N, toutes les formes stéréoisomériques de l'hexatriène doivent être planes.

Les liaisons simples s_1 et s_2 peuvent être soit *cis* soit *trans* par rapport à la liaison double centrale d_2.

H, C, d_2, C—, H, —C — *d trans*

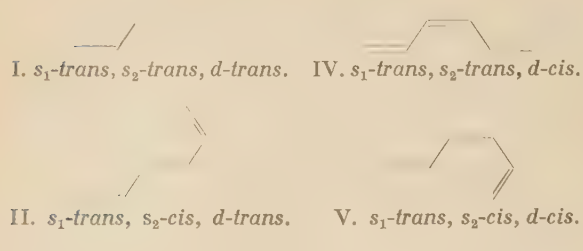
H, d_2, C = C, H, —C, C — *d cis*

Les paires de liaisons doubles d_1, d_2 et d_2d_3 peuvent être *cis* ou *trans* par rapport aux liaisons *simples* s_1 et s_2 par exemple

H, d_2, C — C —, —C = C s_1, d_1, H — *s-trans*

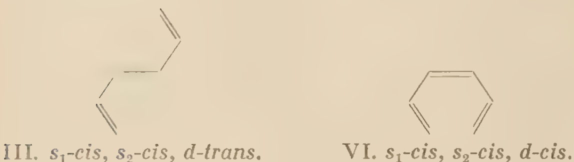
H, d_2, C — C —, H — C s_1, d_1, C — — *s-cis*

On voit que les six formes suivantes des stéréoisomères sont possibles à l'état fondamental électronique N (fig. 7).



I. s_1-*trans*, s_2-*trans*, *d-trans*. IV. s_1-*trans*, s_2-*trans*, *d-cis*.

II. s_1-*trans*, s_2-*cis*, *d-trans*. V. s_1-*trans*, s_2-*cis*, *d-cis*.



III. s_1-*cis*, s_2-*cis*, *d-trans*. VI. s_1-*cis*, s_2-*cis*, *d-cis*.

Fig. 7. — Les six stéréoisomères de l'hexatriène.

Les états électroniques excités les plus bas de l'hexatriène résultent du passage d'un électron π de l'orbitale liante la plus haute aux orbitales antiliantes voisines. Les transitions électroniques correspondantes sont du type $V \leftarrow N$. La transition qui nous intéresse est la transition singulet-singulet de plus basse énergie c'est-à-dire $^1V \leftarrow {^1N}$. Comme dans le cas du butadiène cette transition sera *plus intense* et de *plus faible énergie* pour les formes stéréoisomériques les plus étendues (linéaires) que pour les formes les plus compactes [20, 21, 22]. Il est très probable que l'état ^1V de l'hexatriène reste coplanaire [23]. On peut donc prévoir qu'en passant successivement par toutes les formes, de la plus étendue de l'hexatriène, s_1-*trans*, s_2-*trans*, *d-trans* à la plus compacte s_1-*cis*, s_2-*cis*, *d-cis* la transition $^1V \leftarrow {^1N}$ deviendra moins intense et se déplacerait vers l'UV.

Il est également probable que c'est la forme la plus étendue qui est la plus stable. A basse température la forme s_1-*trans*, s_2-*trans*, *d-trans* sera donc prédominante, mais au fur et à mesure que la température augmentera la proportion des isomères plus compactes augmentera aussi. Un comportement analogue est connu pour le butadiène [24, 25].

Examinons maintenant les divers spectres d'absorption connus de l'hexatriène.

Le spectre UV de l'hexatriène 1,3,5 (préparé chimiquement), en solution dans le cyclohexane a été mesuré à la température ambiante par Woods et Schwartzmann [26]. Trois bandes ont été trouvées, à 2 675, 2 575 et 2 475 Å avec des coefficients d'absorption respectifs de $6{,}8 \cdot 10^4$, $7{,}9 \cdot 10^4$ et $5{,}6 \cdot 10^4$.

Le spectre d'absorption de la *vapeur* de l'hexatriène a été observé par Price et Walsh[21] qui ont trouvé plusieurs systèmes de bandes dans l'UV et l'UV lointain. Le premier système consiste en deux séries de bandes qui débutent l'une vers 2 515, l'autre 2 440 Å et qui s'étendent vers l'UV lointain. Price et Walsh ont interprété ces deux séries de bandes comme étant dues à deux formes isomériques de l'hexatriène, mais dans leur travail la présence de plus d'un stéréoisomère de l'hexatriène n'a pas été démontrée avec certitude.

Sur la figure 8 sont représentés schématiquement les spectres d'absorption de l'hexatriène à l'état de vapeur, dans l'E.P.A. à 300°K et les bandes B observées à 300° K et 77° K.

Les bandes mesurées par Gibson, Blake et Kalm à 300° K se trouvent décalées vers les grandes longueurs d'ondes d'environ 75 Å et les nôtres d'environ 45 Å par rapport à celles de Woods et Schwartzmann.

Gibson, Blake et Kalm ont suggéré que ces écarts seraient dus au fait que les diverses mesures auraient été faites sur différents stéréoisomères de l'hexatriène. Par ailleurs on trouve dans les spectres des différents stéréoisomères des caroténoïdes [27] et des 3-diphénylbutadiènes [28] des déplacements du même ordre dans les mêmes conditions.

D'après ce qui a été dit plus haut sur les spectres des stéréoisomères de l'hexatriène, on peut préciser les hypothèses de Gibson, Blake et Kalm et interpréter les spectres de la *figure* 8 :



Fig. 8. — Spectres d'absorption de l'hexatriène ; bandes B.

De haut en bas :

Price et Walsh : hexatriène à l'état gazeux.

Woods et Schwartzmann : hexatriène en solution dans le cyclohexane à 300° K.

Présente étude : bandes B à 300° K solution dans l'E.P.A.

Gibson, Blake et Kalm : bandes B à 300° K. Solution dans l'E.P.A.

Présente étude : bandes B à 77° K .Solution dans l'E.P.A.

L'hexatriène à l'état de vapeur étudiée par Price et Walsh contiendrait principalement des isomères

de formes compacte (*cis*) (*) tandis que le produit obtenu par nous à 77° K contiendrait principalement la forme s_1-*trans*, s_2-*trans*, *d-trans*. Quant aux corps obtenus par Woods et Schwartzmann (chimiquement), par nous-mêmes et par Gibson, Blake et Kalm seraient des stéréoisomères intermédiaires entre les formes extrêmes, le produit de Woods et Schwartzmann étant plus *cis* que le nôtre qui serait lui-même plus *cis* que celui de Gibson, Blake et Kalm.

Les faits suivants plaident en faveur de cette interprétation :

a) L'intensité plus grande à 77° K qu'à 300° K des bandes B.

Cette augmentation d'intensité, lors du passage à l'état vitreux ne saurait s'expliquer ni par la contraction qui est trop faible pour influencer de façon aussi marquée la concentration, ni par les forces intermoléculaires qui doivent agir sur une transition interdite alors que la transition $^1V \leftarrow {}^1N$ est permise ici.

b) Le déplacement des bandes en fonction de la température est dans le sens prévu par l'hypothèse de la stéréoisomérie.

c) Les travaux récents de Woods, Bolgiano et Duggan ([31]) indiquent que les méthodes chimiques de préparation de l'hexatriène favorisent une des formes stéréoisomériques, probablement une forme *cis*. L'hexatriène préparé chimiquement par ces auteurs a pu être gardé, sans précautions particulières, pendant un temps très long, sans observer de changements, notamment de polymérisation.

Gibson, Blake et Kalm, au contraire, avaient constaté une polymérisation de leur composé laissé à l'air libre.

Or, la grande intensité et la faible énergie de la transition $^1V \leftarrow {}^1N$ dans l'hexatriène impliquent une grande polarisabilité de cette molécule. Cette polarisabilité est surtout élevée le long de la chaîne puisque la transition $^1V \leftarrow {}^1N$ est polarisée approximativement dans cette direction ([32]). La polarisabilité longitudinale doit être beaucoup plus importante pour les formes *trans* que pour les formes *cis*.

Il est donc probable que la réactivité des formes *trans* (notamment pour la polymérisation) est plus grande que celle des formes *cis*. Les stabilités différentes des produits obtenus par les divers observateurs s'expliquent en admettant des proportions différentes d'isomérie *cis* dans le stéréoisomère considéré.

Remarquons enfin que l'hexatriène de Price et Walsh a également été préparé par une méthode chimique qui devrait donner la forme *cis* plutôt que *trans*, en accord avec notre interprétation.

Voici enfin un argument en faveur de l'hypothèse qui attribue les bandes B à l'hexatriène : nous avons donné auparavant une évaluation de la quantité de benzène transformé en hexatriène (10 %) et nous avons trouvé que la concentration d'hexatriène était de 2.10^{-5} mole environ. De cette valeur et de l'absorption observée des bandes B, on peut déduire les coefficients d'absorption de ces bandes ($4{,}75.10^4$ à 2 715 Å, 6.10^4 à 2 620 Å et $4{,}5.10^4$ à 2 525 Å) qui sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Woods et Schwartzmann([26]) (voir plus haut).

Reste à discuter la possibilité d'interpréter le déplacement des bandes par l'action des forces intermoléculaires. Or ces forces sont plus importantes dans l'E.P.A. contenant de l'éthanol, solvant polaire, que dans l'isopentane pur. Le fait que les bandes se trouvent aux mêmes longueurs d'ondes dans les deux solvants exclut donc cette interprétation.

L'énergie de la transition $^1V \leftarrow {}^1N$ de l'hexatriène semble donc peu sensible à la présence d'un solvant polaire bien que l'état ^1V soit un état ionique.

Si la meilleure explication du déplacement des bandes en phase condensée est la variation de la composition stéréoisomérique de l'hexatriène, il n'en est probablement plus de même des changements importants observés lors du passage à 300° K de l'état gazeux à l'état dissout dans le cyclohexane (Price et Walsh pour l'état gazeux, Woods et Schwartzmann pour la solution).

Nous espérons pouvoir discuter cette question dans un travail ultérieur.

Une dernière difficulté concerne l'existence même des formes stéréoisomériques de l'hexatriène dans les diverses conditions expérimentales. Il nous semble que la transformation des formes *d-trans* en formes *d-cis* (ou vice versa) de l'hexatrième doit être difficile car elle met en jeu une assez grande énergie d'activation. Elle ne peut se faire que de deux façons :

1° par rotation des liaisons simples autour de la liaison double centrale;

2° par rotation de deux liaisons doubles autour d'une des liaisons simples.

Pour l'hexatriène la barrière de potentiel serait assez élevée dans le premier cas, et probablement un peu moins dans le second.

Il semble donc très possible que l'hexatriène préparé chimiquement soit plutôt de la forme *d-cis*

(*) Rasmussen, Tunnicliffe et Brattain ([29]) admettent l'hypothèse que la forme *cis* du butadiène est plus stable que la forme *trans*. Dans leur travail, Price et Walsh, par analogie avec le cas du butadiène, ont admis que la forme *cis* de *l'hexatriène* sera plus stable que la forme *trans*. Or les travaux ultérieurs d'Aston, Szasz, Woolley et Brickwedde ([24]) ont établi thermodynamiquement que c'est la forme *trans* du butadiène qui est plus stable. Ceci est confirmé par le travail sur l'effet Raman de Richards et Nielsen ([25]) [voir aussi référence ([30])] et les prévisions théoriques de Mulliken ([23]) sur les énergies de conjugaison des stéréoisomères du butadiène.

tandis que l'hexatriène préparé par la photodécomposition du benzène soit de la forme *d-trans*.

Un des moyens par lequel nous espérons résoudre ces divers problèmes est l'étude du déplacement des bandes B ainsi que des bandes de l'hexatriène préparé chimiquement en fonction de la température entre 77° K et 300° K.

2. — *La bande continue* C.

La bande continue C observée juste après l'irradiation à 77° K disparaît quand on réchauffe la solution. Elle n'a été vue ni par Gibson, Blake et Kalm, ni par Norman et Porter. Il est probable qu'aux concentrations en C_6H_6 de leurs solutions, la forte absorption du benzène les a empêchés de la distinguer.

Si nous admettons que les bandes B sont dues à l'hexatriène trois interprétations sont possibles pour l'origine de la bande C.

1° Elle est due à un biradical :

$$\dot{H}C = CH - CH = CH - CH = \dot{C}H \qquad (x)$$

créé par rupture photochimique d'une des liaisons carbone-carbone du benzène. Étant donné la présence ultérieure de l'hexatriène, ce bi-radical doit se former.

2° Elle est due au radical phényle $C_6H_5^{\bullet}$ obtenu par rupture d'une des liaisons C-H du benzène.

La dissociation du benzène donnant le radical phényle est assez probable d'après les travaux de Gibson, Blake et Kalm [11]. Ces auteurs ont irradié le benzène dans un solvant non-hydrogéné, le perfluoro-2-méthylpentane, à 77° K. Après réchauffement à 300° K le spectre d'absorption de la solution ressemblait à celui du diphényle. Mais dans notre cas, avec des solvants contenant de l'hydrogène, aucun spectre rappelant le diphényle n'a été obtenu.

Nous pensons que le radical phényle, très actif, peut arracher avec une faible énergie d'activation un atome d'hydrogène au solvant. Le benzène se reforme alors même à 77° K. Il est donc peu probable que la bande continue C soit due au radical phényle.

3° Une autre possibilité est la libération, dans le solide à 77° K de biradicaux capables de réagir immédiatement sur le solvant en donnant un mélange de stéréoisomères de l'hexatriène restant figé dans le milieu rigide. Ce mélange qui ne serait pas en équilibre thermodynamique pourrait donner par superposition des spectres de la figure 8 un spectre quasi-continu de 2 800 Å à 2 200 Å. Par réchauffement à 300° K ce mélange se mettrait en équilibre thermodynamique avec prépondérance de certains stéréoisomères. Le refroidissement à 77° K conserverait l'équilibre thermodynamique.

Cependant cette troisième interprétation nous semble peu plausible. En effet nous avons vu que l'intensité de la bande C est, dans les mêmes conditions expérimentales, la même dans l'E.P.A. que dans l'isopentane. D'autre part, après réchauffement à 300° K, les bandes B sont huit fois plus intenses dans l'E.P.A. que dans l'isopentane. Ce fait serait inexplicable si le passage de la bande C aux bandes B était dû à l'établissement d'un équilibre thermodynamique qui serait à peu près le même dans les deux solutions.

La grande différence d'intensité observée semble donc plutôt liée à une différence entre la facilité d'extraction de l'hydrogène de ces solvants par le biradical X. D'autre part la viscosité de l'isopentane à 77° K étant moins grande que celle de l'E.P.A., l'établissement de l'équilibre thermodynamique et part suite l'apparition des bandes B serait plus rapide dans le premier solvant. Or c'est l'inverse qui se produit : immédiatement après l'irradiation on voit ces bandes (faibles) dans l'E.P.A. alors qu'elles n'apparaissent pas dans l'isopentane. En conclusion nous attribuons la bande continue C au biradical X.

VII. — Le mécanisme de la réaction photochimique du benzène à 77 °K.

(Formation du biradical X par la photodécomposition du benzène à 77° K dans un milieu rigide).

Le benzène est dissout dans un solvant transparent à la lumière utilisée pour la photolyse. Il est donc seul à l'absorber. Mais à 77° K, il est figé dans un verre rigide, verre organique où les molécules sont fixées à l'état vitreux par des forces de Van der Waals et des forces dipolaires. On peut donc considérer une molécule C_6H_6 comme étant dans une cage rigide de molécules du solvant.

L'absorption par une molécule du benzène de l'énergie correspondant à la raie 2 537 Å (4,9 *e*V) porte cette molécule de l'état fondamental $^1A_{1g}$ au premier état singulet excité $^1B_{2u}$. L'origine électronique de la transition $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ se trouve à 38 090 cm^{-1} = 4,72 *e*V et, par conséquent, l'irradiation par la raie 2 537 Å laisse les molécules de benzène à l'état $^1B_{2u}$ avec environ 0,2 *e*V d'énergie de vibration-rotation. Or, pour la rupture d'une liaison carbone-carbone ou d'une liaison C-H il faut une énergie d'au moins 4,3*e*V. Par conséquent, il n'y a pas assez d'énergie de vibration à l'état $^1B_{2u}$ pour dissocier la molécule du benzène. Plusieurs possi-

bilités existent, néanmoins, pour la dissociation du benzène :

a) Prédissociation;

b) absorption, à l'état $^1B_{2u}$, d'un deuxième quantum d'énergie qui porte la molécule à un état dissociatif;

c) transition sans radiation aux niveaux de vibration hautement excités de l'état fondamental $^1A_{1g}$ et dissociation subséquente;

d) passage à un état triplet et dissociation subséquente.

Nous allons discuter ces diverses possibilités :

a) Le fait que le spectre d'émission de la vapeur du benzène consiste en des bandes discrètes (33) et que la durée de vie de l'état $^1B_{2u}$ est relativement longue [environ 10^{-5} sec (33)] dans ces conditions indique que la prédissociation à partir de l'état $^1B_{2u}$ est peu probable. Ceci est confirmé par le fait que l'irradiation par la raie 2 537 Å du benzène vapeur ou liquide n'a jamais produit de dissociation. Toutefois il ne faut pas oublier qu'à l'état vitreux les forces intermoléculaires pourraient provoquer une prédissociation induite si celle-ci est possible pour le benzène. Il nous semble pourtant que cela est très peu probable.

b) La durée de vie de l'état $^1B_{2u}$ est trop courte, c'est à-dire la concentration stationnaire des molécules en cet état est trop petite pour qu'un nombre appréciable de molécules de benzène puisse absorber un deuxième quantum de lumière excitatrice et atteindre ainsi un état dissociatif. Nous pouvons donc négliger cette possibilité de production du biradical X.

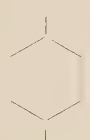
c) Une transition sans radiation de l'état $^1B_{2u}$ à l'état $^1A_{1g}$ est théoriquement possible. Si la transition atteint les niveaux de vibration extrêmement élevés de l'état $^1A_{1g}$ la molécule arrivant en cet état pourrait même posséder, dès le début, une énergie suffisante pour la rupture d'une liaison (cas particulier de la prédissociation). Pour effectuer cette rupture, elle doit garder cette énergie assez longtemps pour atteindre, pendant la durée d'une vibration, une configuration conduisant à la rupture envisagée.

Mais la décomposition du benzène sous l'action de la lumière 2 537 Å de mercure n'a pas été observée à l'état gazeux.

Or ce processus est plus favorisé à l'état gazeux, où la molécule peut garder son énergie entre deux collisions, qu'à l'état vitreux où l'énergie de vibration est rapidement enlevée sous l'action des molécules environnantes.

d) Un certain nombre de molécules, une fois atteint l'état $^1B_{2u}$, passant à l'état triplet le plus bas du benzène $^3B_{1u}$. On observe, en effet, dans un milieu rigide à 77° K (1), une phosphorescence marquée du benzène, due à la transition $^3B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$.

L'état $^3B_{1u}$ se trouve à 3,7 *e*V au-dessus de l'état fondamental. L'énergie maximum de vibration à l'état $^3B_{1u}$ serait donc $4{,}9 - 3{,}7 = 1{,}2$ *e*V, ce qui n'est pas suffisant pour la dissociation d'une liaison carbone-carbone, bien que l'énergie nécessaire puisse être moindre qu'à l'état singulet si, comme il a été suggéré (1,34) le benzène à l'état triplet prend une forme quinoïdique biradicalaire :



Mais l'état $^3B_{1u}$ est métastable par rapport à l'état fondamental $^1A_{1g}$, et à 77° K dans nos conditions expérimentales sa durée de vie est de 7 secondes (35). Il est donc très possible d'obtenir une concentration stationnaire relativement élevée de molécules de benzène à l'état $^3B_{1u}$. L'absorption d'un deuxième quantum de la lumière excitatrice pour atteindre un état dissociatif convenable pourrait ainsi donner lieu à une quantité importante de biradicaux X. A ce propos il est intéressant de remarquer qu'aucun spectre d'absorption *discret* correspond à une transition $T^* \leftarrow {}^3B_{1u}$ (où T* est un état triplet excité) n'est connu pour le benzène (*).

Ce processus de l'absorption d'un deuxième quantum d'énergie lumineuse à l'état triplet $^3B_{1u}$ nous semble actuellement être l'explication la plus probable de la photodissociation du benzène à 77° K. Nous allons essayer de confirmer ce mécanisme par l'étude de la concentration relative des biradicaux X en fonction de l'intensité de la lumière excitatrice. La concentration relative de biradicaux X, mesurée par le rapport des intensités de la bande C, devrait si ce mécanisme était correct être proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse.

VIII. — La réaction du biradical X avec le solvant.

Au réchauffement le biradical X réagit sur le solvant pour en extraire des atomes d'hydrogène et former l'hexatriène. La réaction dans l'isopentane seul est moins efficace que dans l'E.P.A. bien qu'on puisse penser que l'arrachement d'un hydrogène tertiaire dans le cas de l'isopentane soit plus facile que d'un hydrogène secondaire dans l'éther ou l'alcool éthylique. Mais la présence du groupement OH dans l'alcool et de l'oxygène dans l'éther pourrait

(*) Des spectres d'absorption discrets triplet-triplet sont connus pour des corps comme le naphtalène et l'anthracène. Il est intéressant de remarquer que ces corps ne se dissocient pas dans un milieu rigide à 77° K sous l'action de la raie 2 537 Å de mercure (12).

augmenter la réactivité des atomes d'hydrogène en α de ces fonctions. Il n'existe pas de données qui permettraient de tirer des conclusions quantitatives. Rappelons que l'énergie d'activation est, pour l'extraction de l'hydrogène des hydrocarbures par des radicaux alkyles, de l'ordre de 6 à 12 k cal/mole[36].

La molécule du solvant qui a perdu un atome d'hydrogène devient à son tour un radical libre. Ce radical-solvant peut réagir avec des molécules de la solution ou d'autres radicaux libres présents (réactions de disproportionnement et de dimérisation). Il serait peut-être possible d'étudier les produits de ces réactions par la méthode de chromatographie gazeuse.

IX. — Origine de la bande 2340 Å.

La bande trouvée à 2 340 Å (fig. 6, spectres P et S) après irradiation à 300° K de la solution déjà irradiée à 77° K (voir plus haut) a sans doute comme origine un produit qui résulte de la disparition de la substance S_2 (hexatriène). L'étude de la photolyse de l'hexatriène préparé chimiquement nous aiderait à identifier ce corps qui serait le plus probablement un produit de décomposition ou de polymérisation de l'hexatriène.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris. Nous voudrions exprimer ici notre reconnaissance à M[lle] le Professeur Y. Cauchois qui a bien voulu nous y accueillir.

Nous tenons à adresser nos plus vifs remerciements à M. Michel Magat, directeur de Recherches au C.N.R.S., pour de nombreuses discussions au cours de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G.N. Lewis et M. Kasha. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 2 100.
(2) G.N. Lewis et D. Lipkin. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2 801.
(3) G. Porter et I. Norman. — 1954, Nature **174**, 508.
(4) Voir par exemple :
R.R. Hentz et M. Burton. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 532.
M. Burton, S. Gordon et R.R. Hentz. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 190.
J.P. Manion et M. Burton. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 560.
(5) G.I. Krassina. — *Acta Physicochim.*, (URSS), 1939, **10**, 189.
N.A. Prileshajewa. — *Acta Physicochim.*, (URSS), 1939, **10**, 193.
(6) J.E. Wilson et W.A. Noyes Jr. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3 025.
(7) W. West. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1931.
(8) G.S. Forbes et J.E. Cline. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941. **63**, 1 713.
(9) E.J.Y. Scott et E.W.R. Steacie. — *Can. J. Chem.*, 1951, **29**, 233.
(10) G. Porter et F.J. Wright. — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1 469.
(11) G.E. Gibson, N. Blake et M. Kalm. — *J. Chem. Physics*, 1953, **21**, 1 000.
(12) I. Norman et G. Porter. — *Proc. Roy. Soc.*, 1955, A **230**, 399.
(13) D. Bijl et A.C. Rose-Innes. — 1955, Nature **175**, 82.
(14) E. Whittle, D.A. Dows et G.C. Pimentel. — *J. Chem. Physics*, 1954, **22**, 1 943.
(15) E.D. Becker et G.C. Pimentel. — *J. Chem. Physics*, 1956, **25**, 224.
(16) D.J.E. Ingram, W.G. Hodgson, C.A. Parker et W.T. Rees. — 1955, Nature **176**, 1 227.
(17) J. Franck et E. Rabinowitch. — *Trans. Faraday Soc.*, 1934, **30**, 120.
(18) A. Gillam et E.S. Stern. — *An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy*, Edward Arnold (London), 1954, p. 260 et suite.
(19) R.N. Pearse et A.G. Gaydon. — *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall (London), 2e éd. 1950.
(20) R.S. Mulliken. — *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 121.
(21) W.C. Price et A.D. Walsh. — *Proc. Roy. Soc.*, 1946, A **185**, 182.
(22) J.R. Platt. — *J. Chem. Physics*, 1950, **18**, 1 168.
(23) R.S. Mulliken. — *Rev. Mod. Physics*, 1942, **14**, 265.
(24) J.G. Aston, G. Szasz, H.W. Woolley et F.G. Brickwedde. — *J. Chem. Physics*, 1946, **14**, 67.
(25) C.M. Richards et J.R. Nielsen. — *J. Opt. Soc. America*, 1950, **40**, 438.
(26) G.F. Woods et L.H. Schwartzmann. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3 394.
(27) L. Zechmeister. — *Chem. Reviews*, 1944, **34**, 267.
(28) J.H. Pinckard, B. Wille et L. Zechmeister. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1938.
(29) R.S. Rassmussen, D.D. Tunnicliffe et R.R. Brattain. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 432.
(30) C.K. Ingold. — *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithica, 1953, p. 56.
(31) G.F. Woods, N.C. Bolgiano et D.E. Duggan. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1 800.
(32) R.S. Mulliken. — *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 364.
(33) S. Leach. — *J. Chim. Physique*, 1954, **51**, 556.
(34) P. Pesteil et A. Zmerli. — *Ann. de Physique*, 1955, 12e série, **10**, 1 079.
(35) D.S. Mc Clure. — *J. Chem. Physics*, 1949, **17**, 905.
(36) P.G. Ashmore, R.M. Noyes, L. Valentine, N. Miller et G.C. Bond. — *Ann. Rep. Prog. Chem.*, 1955, **52**, 7.

N° 65. — ÉLECTRONÉGATIVITÉS ET PHÉNOMÈNES DE SURFACE

par M. HAISSINSKY

[*Institut du Radium, Laboratoire Curie, 11, rue Pierre-Curie, Paris V^e.*]

(*Manuscrit reçu le* 21.5.57.)

SOMMAIRE

Les chaleurs initiales de chimisorption de gaz sur diverses surfaces métalliques, calculées à l'aide des électronégativités thermochimiques, sont en bien meilleur accord avec les données expérimentales que celles qu'on calcule au moyen des moments électriques. La relation de STEVENSON qui lie l'électronégativité d'un métal avec le travail d'extraction électronique est vérifiée pour les métaux alcalins, alcalino-terreux et plus généralement pour les métaux ayant une électronégativité inférieure à 2, mais pas au delà. Il est difficile d'établir une relation simple entre les électronégativités et les potentiels de surface.

I. — Chaleurs d'adsorption chimique.

Il y a quelques années ELEY a suggéré (1) qu'en considérant les liaisons de chimisorption comme covalentes, on peut calculer les chaleurs initiales d'adsorption à l'aide des électronégativités de l'adsorbat et l'adsorbant. Considérons, par exemple, l'adsorption chimique de l'hydrogène sur un support métallique M. L'énergie de liaison E(M — H) s'écrit alors d'après l'équation de PAULING (2) :

$$(1) \quad E(M - H) = \frac{1}{2}\left\{E(M - M) + E(H - H)\right\} + 23{,}06(x_H - x_M)^2,$$

où E(M — M) et E(H — H) sont, en kcal/mol, l'énergie de liaison métal-métal dans le support et l'énergie de dissociation de H_2; les x sont les électronégativités de H et de M. On en déduit facilement pour la chaleur d'adsorption Q = 2E(M — M) — E(H — H) :

$$(2) \quad Q = E(M - M) + 46{,}12(x_H - x_M)^2$$

Le même procédé a été utilisé par ELEY pour calculer les énergies d'adsorption de C_2H_4, de O_2 et de N_2, en supposant que l'équation (1) est valable aussi pour les liaisons multiples (M = O, M = C, M ≡ N). Il a été repris par TRAPNELL (3) qui l'a appliqué au calcul des chaleurs d'adsorption de quelques autres systèmes M/H_2, M/O_2, M/N_2, et à l'adsorption de CO sur Ni et Fe.

Les auteurs ont évalué la différence des électronégativités ($x_X - x_M$) en admettant avec PAULING (2) qu'elle est approximativement égale au moment électrique M du dipole M — X, exprimé en debyes, et en supposant, de plus, que $\mu_{\Theta=1}$, valeur qu'on mesure pour une couche complètement couverte et utilisée dans ces calculs, n'est pas très différente de $\mu_{\Theta=0}$, moment électrique d'une couche très diluée, à laquelle se rapporte la chaleur d'adsorption initiale.

La comparaison des valeurs de Q ainsi calculées avec les chaleurs de chimisorption initiale données par l'expérience est cependant souvent peu satisfaisante, comme on le verra dans les tableaux qui suivent. On peut alors penser que l'hypothèse $\mu_{\Theta=1} \approx \mu_{\Theta=0}$ n'est pas toujours justifiée. Si en effet on examine le tableau de PAULING (2) où les différences d'électronégativités sont comparées avec les moments électriques on s'aperçoit que l'égalité présumée n'est que très grossièrement valable et parfois elle est tout à fait en défaut. Par exemple pour C — I : $x_C - x_I = 0$ et $\mu = 1{,}2$; pour Sb — Cl : $x_{Cl} - x_{Sb} = 1{,}2$ et $\mu = 2{,}6$, etc.

Les valeurs utilisées par les auteurs sont d'ailleurs parfois incompatibles avec les électronégativités admises. C'est ainsi que pour le tantale la différence $x_H - x_{Ta}$ serait, d'après le moment électrique, égal à 0,6. L'électronégativité de l'hydrogène étant 2,1, celle de Ta serait alors 1,5. En introduisant cette valeur dans $\mu = x_O - x_{Ta} = 0{,}8$, on obtient pour l'électronégativité de l'oxygène $x = 2{,}3$, tandis qu'elle est égale à 3,5. De tels exemples peuvent être multipliés.

Il semble alors qu'il serait plus rationnel d'utiliser dans l'évaluation des chaleurs de chimisorption les valeurs des électronégativités qui ont été calculées à l'aide de données thermochimiques et d'une équation dérivée de (1). Ce calcul a été effectué par PAU-

LING ([2]) pour les métalloïdes et une quinzaine de métaux et complété plus tard par moi-même ([4]) pour tous les autres métaux, pour lesquels on disposait des données thermochimiques appropriées, notamment pour les métaux de transition, généralement utilisés comme adsorbants.

Les valeurs de Q ainsi calculées pour l'adsorption de l'hydrogène, de CO et de C_2H_4 sont données dans les tableaux I à III, où les valeurs expérimentales et celles calculées par Eley et par Trapnell sont également données. Les valeurs expérimentales de Q sont données d'après Trapnell et Stevenson ([5]). Les valeurs de E(M — M) pour les six derniers métaux ont été calculées d'après les chaleurs de sublimation S en admettant avec Eley : E(M — M) = S/6.

Pour l'éthylène j'ai utilisé le modèle donné par Trapnell CH = CH qui conduit à l'équation :

|
M — M

$$(3)\quad Q = 2\,E(M - M) + \underset{103,4}{E(H - H)} + \underset{58,6}{E(C - C)} - 2\underset{87,3}{E(C - H)} + 46{,}12\,[(x_C - x_M)^2 + (x_H - x_M)^2].$$

Pour l'oxyde de carbone le calcul a été fait à l'aide

TABLEAU I

Chaleurs d'adsorption initiales, en kcal/mol, de l'hydrogène

$(x_H = 2{,}1)$

Métal	x_M	E(M — M)	Q calculé par Eley (*)	Q calculé dans ce travail	Q expériment.
Ta	1,4	30,7	32 (47,3)	53,3	45
W	1,6	33,8	43,6 (50,4)	45,3	45,5
Cr	1,5	15,8 (**)	16,6 (32,4)	32,4	45
Ni	1,7	16,4	17,2 (18,2)	23,8	24 ± 1
Fe	1,65	16,1	17 (17,9)	25,4	32 ± 4
Rh	2,1	21,7	23 (23,5)	21,7	26, ± 25 2
Pt	2,1	20,3	(36,9)	20,3	27 ± 1
Cu	1,8	13,6	13,6	17,7	28 ± 4
Co	1,7	17,5	—	24,9	24 ± 4
Mo	1,6	25,9	—	37,5	∼ 40
Ru	2,05	26,7	—	26,8	26 ± 2
Pd	2,0	15,5	—	16,0	26
Ir	2,1	27,5	—	27,5	26 ± 2

(*) Les valeurs entre parenthèses sont celles de Trapnell.
(**) D'après Brewer ([7]), au lieu de 14,9 utilisé par Eley et Trapnell.

TABLEAU II

Chaleurs d'adsorption initiales, en kcal/mol, de CO

$(x_C - 2{,}5)$

Métal	x_M	E(M — M)	Q recalculé d'après Trapnell (*)	Q calculé dans ce travail	Q expériment.
Ni	1,7	16,4	23,6	36,7	35
Fe	1,65	16,1	23,3	39,9	32

(*) Avec $(x_C - x_{Ni,Fe}) = \mu = 0{,}6$ et le modèle d'Eischens ([6]).

TABLEAU III

Chaleurs d'adsorption initiales, en kcal/mol, de C_2H_4

$(x_C = 2{,}5;\ x_H = 2{,}1)$

Métal	x_M	E(M — M)	Q calculé par Trapnell	Q calculé dans ce travail	Q expériment.
Ta	1,4	30,7	72	127,3	138
W	1,6	33,8	73	99	102
Cr	1,5	15,8	40,9	80,6	102
Fe	1,65	16,1	26	61,5	68
Ni	1,7	16,4	27	57	58
Rh	2,1	21,7	38	38,5	50

du modèle d'EISCHENS, PLISKIN et FRANCIS (6) :

$$O = C \langle {}^{M}_{M}$$ auquel correspond l'équation (*) :

$$(4) \quad Q = E(M - M) + \underset{58,6}{E(C - C)} + 46,12(x_C - x_M)^2 + \underset{142}{E(C = O)} - \underset{210}{E(CO)}$$

Les valeurs numériques écrites sous ces deux équations sont dues à PAULING (2).

On voit que les valeurs calculées à l'aide des électronégativités thermochimiques sont presque toujours, plus particulièrement dans le cas de CO et de C_2H_4, beaucoup plus proches des chaleurs d'adsorption mesurées expérimentalement que les valeurs obtenues à l'aide des moments électriques. L'accord est souvent même très bon, résultat remarquable, étant donné que l'électronégativité d'un élément varie souvent non seulement avec la valence mais encore avec la nature du partenaire (4); en particulier, les chaleurs de formation qu'on calcule à l'aide des électronégativités pour certains hydrures sont anormalement faibles. Dans certains cas, d'autre part, les chaleurs d'adsorption ne sont pas connues avec beaucoup de précision et les auteurs donnent parfois des valeurs très discordantes. Les chaleurs d'adsorption calculées dans le présent travail sont généralement plus élevées que celles d'ELEY et de TRAPNELL, ce qui indiquerait que les différences entre les moments électriques mesurés pour une couche complète et pour une couche diluée ne sont pas négligeables.

Si cependant on essaie de calculer les chaleurs d'adsorption de l'oxygène et de l'azote sur divers métaux à l'aide des mêmes électronégativités (et avec $x_O = 3,5$; $x_N = 3,0$) on obtient des valeurs qui sont considérablement supérieures aux valeurs expérimentales (par exemple, pour O_2/W, 234 et 155; N_2/W, 190 et 95; N_2/Fe, 132 et 40). Celles-ci sont également, dans la plupart des cas, très éloignées des chaleurs calculées à l'aide des moments électriques [voir TRAPNELL (3)]. On doit en conclure que l'équation (1) n'est pas applicable aux liaisons multiples (M = O et M = N) et ne peut pas être utilisée pour calculer les chaleurs d'adsorption de composés ayant de telles liaisons. PAULING avait, d'ailleurs, déjà attiré l'attention sur les différences considérables que présentent les énergies calculées à l'aide des électronégativités pour des liaisons multiples dans différents composés.

Notons, enfin, que selon TRAPNELL les chaleurs initiales d'adsorption des six gaz H_2, N_2, NH_3, CO, C_2H_4 et C_2H_2 sur divers métaux se classent dans l'ordre :

Ta >	Cr >	W >	Fe >	Ni >	Rh >	Cu >	Au
1,4	1,5	1,6	1,65	1,7	2,0	1,8	2,3

A part l'inversion Cu — Rh c'est l'ordre des électronégativités qui sont indiquées au-dessous des symboles des métaux.

II. — Travaux d'extraction électronique.

Selon MULLIKEN (8) l'électronégativité x d'un atome peut être considéré comme la moyenne du premier potentiel d'ionisation I et de l'affinité électronique E : $x = \frac{1}{2}(I + E)$. En partant de ce point de vue STEVENSON a établi (9) pour les métaux la relation :

$$(5) \qquad x = 0,355\ \varphi$$

où φ est le travail d'extraction de l'électron *(work fonction)* et 0,355 est le facteur de transformation des « électronégativités absolues » de MULLIKEN en électronégativités thermochimiques. La relation (5) a permis à l'auteur d'obtenir à l'aide de l'équation (2) et en prenant $x_H = 2,1$, les chaleurs initiales de chimisorption de l'hydrogène sur une douzaine de métaux, qui sont souvent en meilleur accord avec les données expérimentales que les données d'ELEY. Les valeurs de STEVENSON sont cependant nettement supérieures aux mesures expérimentales dans les cas de Cr (différence de 21 kcal), Ru (10 à 14), Rh (5 à 9), et Ir (10 à 14)

Il m'a semblé alors intéressant de recalculer les électronégativités des métaux d'après la relation (5) et les valeurs connues de φ et de les comparer avec les x thermochimiques.

J'ai utilisé pour les énergies d'extraction les valeurs données par SACHTLER (9) et, à défaut, dans les tables de CONWAY (10). D'après les résultats de cette comparaison que je ne reproduirai pas ici en détail, la relation (5) est bien applicable aux métaux alcalins et alcalino-terreux (Be, peut-être, excepté), approximativement valable pour les métaux de transition, à l'exception des métaux nobles et plus généralement des métaux qui ont dans l'échelle des électronégativités thermochimiques, des valeurs égales ou supérieures à 2. Si au lieu de 0,355 on prend pour le facteur de transformation des électronégativités la valeur 1/3,15 = 0,317 proposée par SKINNER et PRITCHARD (11), les désaccords seraient encore plus accentués, puisque les valeurs expérimentales sont toujours plus élevées que les valeurs calculées. Par contre, la relation proposée par GORDY et THOMAS (12) :

$$(6) \qquad x = 0,44\ \varphi - 0,15$$

est vérifiée presque dans tous les cas (C, Ni, Se, Ta,

(*) Je remercie M. TRAPNELL pour avoir attiré mon attention sur ce nouveau modèle et pour quelques données numériques supplémentaires.

Au, Th exceptés pour lesquels l'écart des données thermochimiques dépasse 0,2 *v*).

III. — Potentiels de surface.

Sachtler et Dorgelo ont montré [13] que le signe du potentiel de surface V, défini comme la différence entre les potentiels d'extraction d'un film métallique, avant et après l'adsorption d'un gaz, peut être déterminé par la différence φ-ψ, où φ est le travail d'extraction électronique du métal « nu » et assimilé à son électronégativité (dans l'échelle de Mulliken) et ψ est l'électronégativité de l'adsorbat. Cette différence ne pourrait pas, selon les auteurs, correspondre quantitativement au potentiel de surface par suite de la forte polarisabilité du métal. Mignolet a cependant proposé [14], d'après ses propres mesures des potentiels de surface, la relation suivante :

$$V = \alpha(\varphi/3{,}15 - x_X), \quad (7)$$

où α est un coefficient empirique, pour lequel l'auteur admet une valeur moyenne 0,92; 1/3,15 est le facteur de transformation des « électronégativités absolues » en électronégativités de Pauling. La relation de Mignolet signifie que le potentiel de surface est donné, à un facteur de proportionalité voisin de l'unité près, par la différence des électronégativités. Dans le tableau IV les valeurs de V mesurées pour quelques systèmes par Mignolet sont comparées aux différences des électronégativités thermochimiques.

TABLEAU IV

Potentiels de surface et électronégativités

Système	$x_M - x_X$ (thermochimiques)	V mesuré
Pt — O	— 1,4	— 1,19
W — O	— 1,9	— 1,90
W — I	— 0,9	0,91
W — H	— 0,5	— 0,62
Ni — H	— 0,4	— 0,35
Fe — H	— 0,45	— 0,47
Pt — H	— 0,0	— 0,21

On voit que l'accord est excellent pour 4 systèmes sur les 7 étudiés et que les écarts dans les trois autres cas ne sont pas incompatibles avec les erreurs des mesures. Mais le même procédé appliqué aux systèmes signalés par Sachtler et Dorgelo [13] conduit le plus souvent à des écarts considérables par rapport aux potentiels mesurés, qui dépassent parfois le volt. La relation est en défaut dans le cas du système Cu — O, étudié par Mignolet lui-même avec Bloyeart et d'Or [15], pour lequel on trouve V = 0,92(4,80/3,15 — 3,5) = — 1,82, tandis que les mesures donnent des valeurs comprises, selon la méthode employée, entre — 0,27 et — 0,67 volt (*). Les différences des électronégativités donnent cependant toujours correctement le signe du potentiel, à l'exception de Pt — H, où $(x_{Pt} - x_H) = 0$, et selon Mignolet V = — 0,21. Notons que pour ce système on a trouvé aussi des potentiels positifs.

En conclusion, les électronégativités thermochimiques permettent de calculer avec une certaine approximation les chaleurs initiales de chimisorption de gaz sur les métaux à liaison simple. Elles sont généralement en relation simple avec les énergies d'extraction électronique de métaux ayant des électronégativités inférieures à 2, mais de telles relations n'existent pas entre les électronégativités et les moments électriques ou les potentiels de surface créés par les gaz adsorbés sur une surface métallique.

(*) Selon une remarque personnelle de M. Mignolet, les faibles valeurs observées expérimentalement seraient dues à une pénétration de l'oxygène dans le métal et ne sont pas caractéristiques du film monoatomique Cu — O. D'une façon plus générale, les valeurs expérimentales données dans la littérature sont souvent contradictoires et sujettes à caution, ce qui rend souvent les comparaisons aléatoires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D.D. Eley. — *Discus. Far. Soc.*, 1950, **8**, 34.
(2) L. Pauling. — *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca (New-York), 1944.
(3) B.M.W. Trapnell, *Chemisorption*, Londres, 1955.
(4) M. Haïssinsky. — *J. Physique*, 1946, **7**, 7.
(5) D.P. Stevenson. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 203.
(6) R.P. Eischens, W.A. Pliskin et S.A. Francis, ibid, 1954, **22**, 1786.
(7) L. Brewer. — *UCRL*-2584, 1955.
(8) R.S. Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 782; 1935, **3**, 573.
(9) W.M.H. Sachtler. — *Z. Elektroch.*, 1955, **59**, 119.
(10) B.E. Conway. — *Electrochemical Data*, Amsterdam, 1952.
(11) H.A. Skinner et H. Pritchard. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 1254.
(12) W. Gordy et W. Thomas. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 439.
(13) W.M.H. Sachtler et G.J.H. Dorgelo. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 27.
(14) J.C.P. Mignolet. — *Bull. Soc. Chim. Belge.*, 1956, **65**, 837.
(15) F. Bloyeart, L. D'Or et J. Mignolet. — *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, 53.

N° 66. — EFFETS CHIMIQUES DES RADIATIONS IONISANTES SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES DE VANADIUM

I. — Réduction du vanadium pentavalent en milieu acide par les rayons γ du radiocobalt

par Jacques PUCHEAULT et Christiane FERRADINI

(Institut du Radium, Paris.)

(Manuscrit reçu le 21.5.57.*)*

SOMMAIRE

On a étudié l'action des rayons γ de ^{60}Co sur des solutions sulfuriques d'orthovanadate de sodium. En milieu H_2SO_4 0,8 N, le vanadium pentavalent est réduit proportionnellement à la dose d'énergie absorbée et on n'observe pas de formation de complexe peroxydé ou d'eau oxygénée. Cette réduction est indépendante de la présence ou de l'absence d'air ainsi que de l'intensité de l'irradiation pour une dose totale donnée. Elle produit, en absence d'air, de faibles dégagements d'hydrogène et d'oxygène ($G_{H_2} = 0{,}45$, $G_{O_2} = 0{,}90$). Le rendement de réduction est $G = 2{,}7$; il décroît pour des concentrations initiales croissantes en vanadium IV et croît quand l'acidité diminue jusqu'à pH 2.

Les résultats expérimentaux ont donné lieu à un essai d'interprétation qui conduit à attribuer des valeurs aux rendements de décomposition de l'eau en produits radicalaires et moléculaires. Ces valeurs sont en accord avec celles qu'ont indiquées d'autres auteurs.

INTRODUCTION

On sait que, par un calcul thermodynamique basé sur une production équivalente de radicaux OH et H, on peut prévoir un comportement franchement réducteur de l'eau irradiée (1), tandis que l'expérience montre au contraire une assymétrie chimique nettement en faveur de l'oxydation (2). En effet, les systèmes dont le potentiel d'oxydo-réduction est inférieur à 1 volt sont rarement réduits par le rayonnement. Cependant l'eau irradiée ne se comporte pas toujours vis-à-vis d'eux comme l'eau oxygénée à laquelle on l'a souvent comparée. Alors que l'eau oxygénée ne produit pas de réduction, les nitrates (3), les arséniates (4) et l'iode (5) sont partiellement réduits par les rayons γ. L'orthophénanthroline ferrique qui n'est réduit ni rapidement ni totalement par H_2O_2 peut l'être totalement par les rayons γ(6).

Le potentiel d'oxydo-réduction du système V^{IV}/V^{V} varie avec l'acidité des solutions : il est égal à 1,0V à pH O et devient 0,0 V à pH 7(7). Il nous a donc paru intéressant d'étudier le comportement radiochimique de ce système qui semblait, *a priori*, pouvoir apporter certains renseignements sur les propriétés oxydo-réductrices de l'eau irradiée. Ainsi, en milieu acide, on pouvait s'attendre à une réduction du vanadium pentavalent par le rayonnement alors qu'il est peroxydé par l'eau oxygénée en VO_4^- et on pouvait penser que l'étude de cette réduction permettrait de distinguer les diverses actions chimiques des radicaux. Cet article présente les résultats de cette étude et une tentative d'interprétation.

I. — TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

A. — Préparations des solutions et dosages.

L'orthovanadate de sodium et le sulfate de vanadyle employés étaient des produits Prolabo RP; l'eau tridistillée avait une conductivité comprise entre 1,5 et 2.10^{-6} mho/cm. Les dégazages des solutions avaient lieu par gelages sous vide et pompages successifs (5, 8).

Les solutions mères de vanadium IV étaient dosées par cérimétrie, en les maintenant à 60° environ et en employant l'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur.

Le vanadium V dans les solutions irradiées et dans les solutions témoins était dosé volumétriquement par réduction par le sulfate ferreux en milieu acide phosphorique-acide sulfurique. L'indicateur employé

était la diphénylamine sulfonée. Nous avons vérifié qu'en milieu phosphorique concentré nous ne dosions pas en même temps le composé pervanadique VO_4^-. Sa réduction par le sulfate ferreux, dans ces conditions de dosage et pour ces concentrations, est en effet très lente.

Cet ion pervanadique orangé a été dosé par photocolorimétrie à 450 mµ à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam SP350. On a vérifié que les densités optiques suivaient la loi de Beer pour des concentrations inférieures à 10^{-3} M, le coefficient d'extinction moléculaire est 277.

L'analyse de gaz était effectuée selon une technique courante [6, 9] en séparant l'hydrogène de l'oxygène par passage à travers un tube de palladium chauffé. Les quantités totales de gaz et l'hydrogène étaient successivement mesurées dans une jauge de Mc Leod préalablement étalonnée.

B. — Conditions d'irradiations.

Nous avons utilisé une source de 90 curies de ^{60}Co qui a été déjà décrite [8]. La dosimétrie a été effectuée par oxydation radiochimique du sulfate ferreux, en adoptant pour le rendement G_{Fe} de cette réaction la valeur 15,6 sur laquelle s'accordent maintenant de nombreux auteurs. L'intensité du rayonnement correspondant aux conditions géométriques employées était comprise entre 0,17 et $6{,}25 . 10^{18}$ éV/cm³ h.

II. — RÉSULTATS

A. — Réduction de V^V en présence et en absence d'air.

Le fait fondamental constaté lors de ce travail est la réduction des solutions acides de vanadate sous l'action du rayonnement γ. Lorsqu'on irradie des solutions H_2SO_4 0,8N, initialement 10^{-3}M en vanadium V, la diminution de concentration en vanadate est due uniquement à l'apparition de la valence IV du vanadium. Nous avons, en effet, pu constater l'absence de la forme peroxydée VO_4^- par photocolorimétrie et celle de la valence III du vanadium par adjonction d'orthophénanthroline (apparition de la coloration jaune due au vanadium IV et non de la violette caractéristique du complexe chélaté avec V^{III})

D'autre part, en fin d'irradiation la recherche d'eau oxygénée par la méthode colorimétrique au sulfate de titane, a toujours donné des résultats négatifs.

Cette réduction à la valence IV s'effectue proportionnellement à la dose absorbée, quelle que soit l'intensité du rayonnement, dans les limites déjà définies (fig. 1). Elle peut devenir totale quand la dose est suffisante. Elle a été étudiée pour des solutions préalablement dégazées et pour des solutions non dégazées; les résultats indiqués sur la courbe 1 montrent qu'elle ne dépend pas de la présence ou de

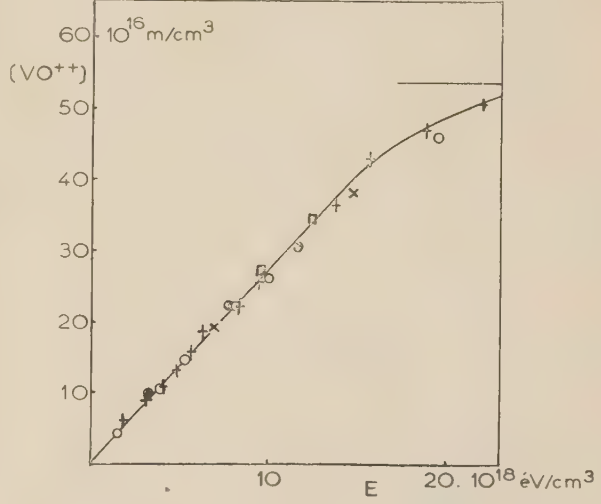


Fig. 1. — Réduction de solutions VO_2^+ 10^{-3} M H_2SO_4 0,8 N.
○ présence d'air I = $6{,}25 . 10^{18}$ éV/cm³.h
+ absence d'air I = $6{,}25 . 10^{18}$ éV/cm³.h
× absence d'air I = $1{,}0 . 10^{18}$ éV/cm³.h
□ absence d'air I = $0{,}17 . 10^{18}$ éV/cm³.h
● barbotage d'oxygène I = $5{,}8 . 10^{18}$ éV/cm³.h.

l'absence d'air. Dans les deux cas, le rendement radiochimique est en effet le même :

$$G_1 = 2{,}7.$$

L'analyse des gaz dégagés par la réduction en absence d'air a indiqué (fig. 2) que les rendements

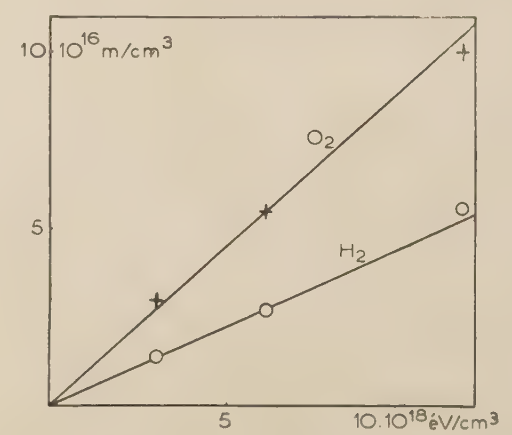


Fig. 2. — Gaz dégagés pendant les irradiations de solutions V_V 10^{-3} M, H_3SO_4 0,8 N en l'absence d'air.

de formation d'oxygène et d'hydrogène étaient :

$$G_{O_2} = 0{,}90$$
$$G_{H_2} = 0{,}45.$$

B. — Influence de l'hydrogène.

D'après les résultats notés sur la courbe 3 on voit que, lorsqu'on fait barboter de l'hydrogène pendant l'irradiation, dans des solutions H_2SO_4 0,8 N initialement 10^{-3} M en vanadium V, le rendement de réduction est augmenté et devient égal à :

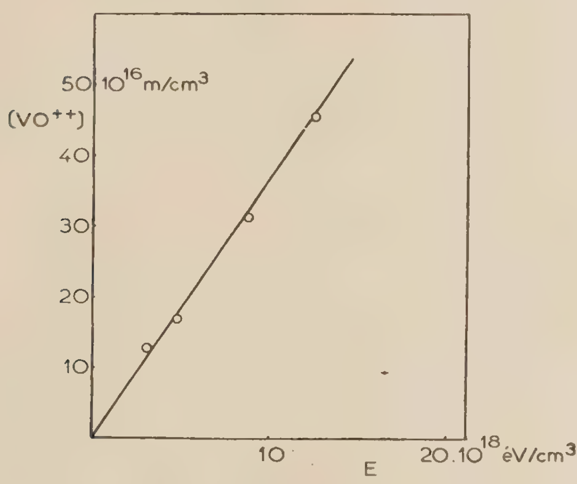


Fig. 3. — Réduction de solutions VO^+_2 10^{-3} M, H_2SO_4 0,8 N avec barbotage d'hydrogène.

$$G_2 = 3{,}7.$$

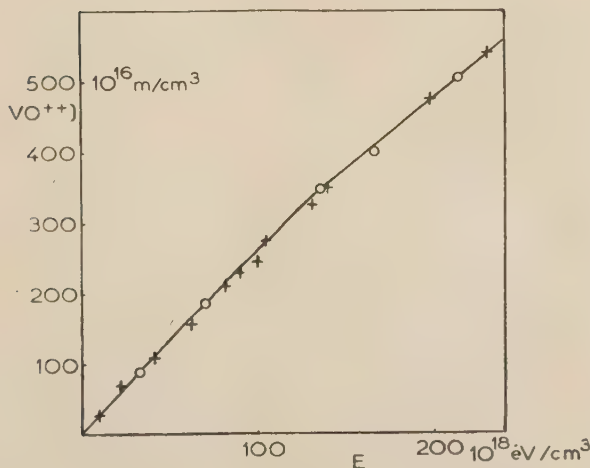


Fig. 4. — Réduction de solutions VO^+_2 10^{-2} M H_2SO_4 0,8 N.
○ présence d'air.
\+ absence d'air.

C. — Influence de la concentration en V^V.

Si on irradie une solution H_2SO_4 0,8 N initialement 3.10^{-4} M en vanadium V la réduction est encore proportionnelle à la dose d'énergie absorbée et le rendement est aussi $G_1 = 2{,}7$. Pour des solutions de V^V 10^{-2} M le rendement initial est encore 2,7 (fig. 4) mais la courbe n'est plus une droite et le rendement devient de l'ordre de 2 pour les fortes doses. Nous allons voir qu'il s'agit d'une influence de V^{IV} s'accumulant pendant l'irradiation ; on peut conclure que le rendement de réduction est indépendant de la concentration de V^V, au moins dans les limites étudiées (entre 3.10^{-4} et 10^{-2} M).

D. — Influence de la concentration en V^{IV}.

Comme le montrent les résultats résumés par la figure 5, le rendement de radioréduction des solutions H_2SO_4 0,8 N de vanadates 10^{-3} M est plus faible lorsqu'elles contiennent initialement du vanadium IV. Il décroît lorsque la concentration en V^{IV} est

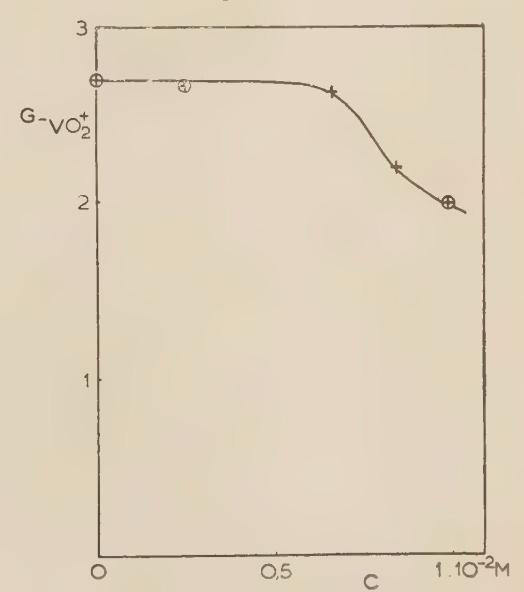


Fig. 5. — Réduction de solutions VO^+_2 10^{-3} M, H_2SO_4 0,8 N Influence de la concentration initiale de VO^{++}.
○ présence d'air
\+ absence d'air.

plus grande et devient de l'ordre de 2 pour V^{IV} 10^{-2} M. Cette baisse de rendement a été constatée aussi bien en présence d'air qu'en absence d'air. D'autre part, elle coïncide avec l'apparition, après irradiation, de la coloration jaune caractéristique de VO_4^-. Pour les fortes concentrations en vanadium IV cette coloration peut être difficile à observer étant donné l'in-

tense couleur bleue de V^{IV}; néanmoins d'après le spectre de la figure 6, VO_4^- peut être décelé par son

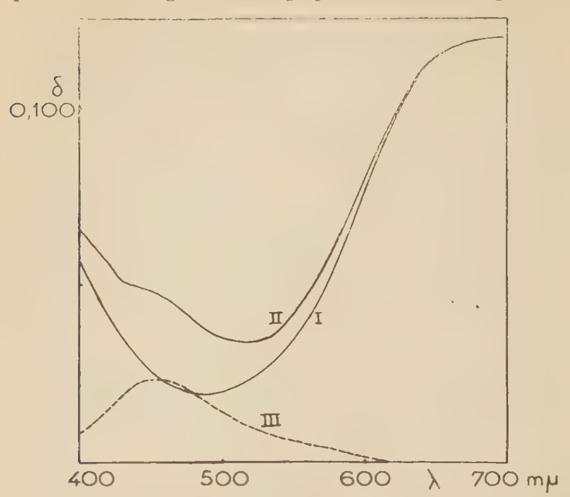


Fig. 6. — Réduction de solutions VO_2^+ 10^{-3} M, VO^{++} 0,7.10^{-2} M H_2SO_4 0,8 N.
I. Spectre avant irradiation,
II. Spectre après irradiation (11,6.10^{18} éV/cm³),
III. Différence.

absorption à 450 mμ, même en présence de V^{IV}0,7.10^{-2} M et on trouve alors une quantité équivalente à la baisse de rendement.

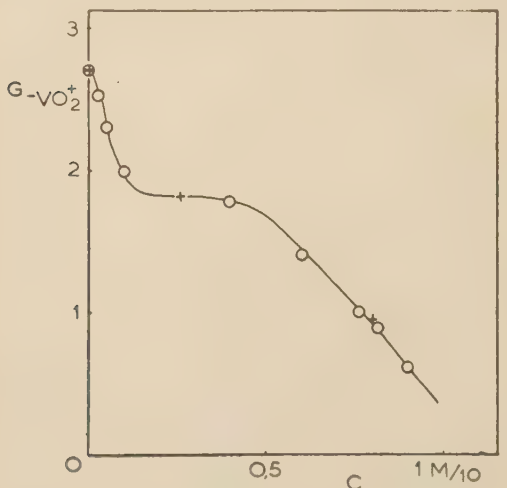


Fig. 7. — Réduction de solutions VO_2^+ 10^{-2} M H_2SO_4 0,8 N. Influence de la concentration initiale de VO^{++}.
o présence d'air
+ absence d'air.

Pour des solutions 10^{-3} M en vanadium V on n'a pas pu poursuivre cette étude pour des concentrations de vanadium IV supérieures à 10^{-2} M car la coloration bleue gênait l'observation du virage de de l'indicateur. Ceci n'a été possible qu'avec des solutions de V^V 10^{-2} M en les diluant convenablement au moment du dosage. Les résultats sont exprimés par la figure 7. Ici encore, ils sont indépendants de la présence ou de l'absence d'air. Sur la courbe on observe, comme pour V^V 10^{-3} M, une première baisse de rendement pour des concentrations en V^{IV} initiales croissantes. Le rendement semble, pour des concentrations en V^{IV} de l'ordre de 2 à 3.10^{-2} M tendre vers la valeur :

$$G_3 = 1{,}8$$

Dans le domaine des grandes concentrations en V^{IV}, après un point d'inflexion, le rendement baisse de nouveau pour devenir très petit vers V^{IV} 0,1 M (fig. 7).

E. — Influence de l'acidité.

Les solutions de vanadate conservées depuis longtemps en milieu acide sont légèrement jaunes quand elles sont concentrées mais incolores pour des concentrations de l'ordre de 10^{-3} M. L'ion qui est principalement alors en solution est VO_2^+ comme l'ont montré certains travaux (7, 10). Les résultats rapportés jusqu'ici concernent de telles solutions. En milieux moins acides, apparaissent d'autres formes ioniques du vanadium pentavalent ; c'est ainsi qu'entre pH 1 et 2, les solutions présentent une coloration jaune orangée probablement due à la présence de polyvanadates (7, 11). Nous avons parallèlement observé une différence importante dans le comportement radiochimique des solutions : on voit, sur la figure 8, que lorsque le pH croît, le rendement

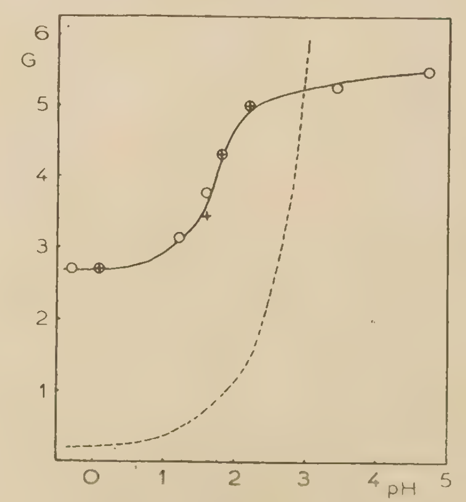


Fig. 8. — Influence de l'acidité.
o rendement en présence d'air
+ rendement en absence d'air
---- variation de la coloration jaune (absorption à 410 mμ unités arbitraires).

augmente brusquement entre pH 1 et 2 en même temps que commence à apparaître la coloration jaune des polyvanadates. Après pH 2, il devient de l'ordre de 5,5 et cette brusque montée semble indépendante de la présence ou de l'absence d'air. Pour des pH supérieurs à 2,5 la détermination des rendements est moins précise car la réduction n'est plus totale et aboutit à des paliers d'autant moins élevés que le pH est grand. Quoiqu'il en soit, les rendements initiaux semblent rester de l'ordre de :

$$G_4 = 5{,}5$$

Nous avons vérifié que ces variations du rendement dépendent seulement de l'acidité et non de la concentration en SO_4^{--}, en irradiant des solutions à pH 2 contenant des quantités variables de Na_2SO_4.

F. — Influence de l'âge des solutions.

Lorsqu'on irradie des solutions immédiatement après y avoir introduit le vanadium V, en milieu H_2SO_4 0,8 N on observe tout d'abord des rendements initiaux de réduction également beaucoup plus élevés (fig. 9) $G_5 = 6{,}5$. On peut rattacher ce phénomène au précédent en supposant que les équilibres allant des vanadates VO_3^- à l'ion VO_2^+ sont assez

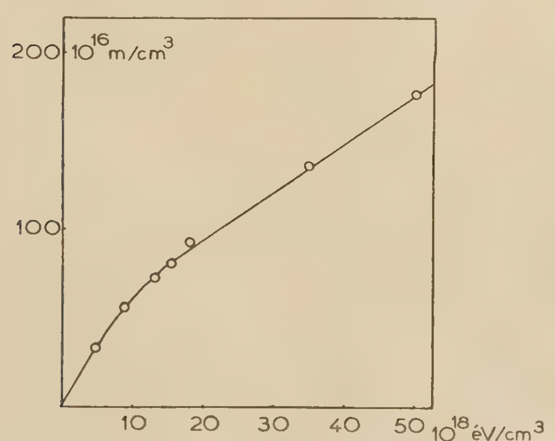


Fig. 9. — Réduction de V^V 10^{-3} M, introduit en solution H_2SO_4 0,8 N une heure avant irradiation.

longs à s'établir. Ce n'est que pour les fortes doses que le rendement redevient 2,7, probablement lorsqu'il ne reste plus en solution que la forme VO_2^+ du vanadium pentavalent. Nous verrons alors dans la discussion comment on peut interpréter ces forts rendements de réduction en supposant que les ions polyvanadates, par exemple, sont plus facilement réductibles que les ions VO_2^+.

III. — DISCUSSION

Nous supposerons que les produits primaires de la radiolyse de l'eau sont uniquement des radicaux H et OH et des produits moléculaires H_2 et H_2O_2. Nous écrirons selon une notation analogue à celle employée par DEWHURST et BURTON [12], que pour 100 éV absorbés :

$$G_{-H_2O}H_2O \rightsquigarrow G_H H + G_{OH} OH + G_{H_2}H_2 + G_{H_2O_2}H_2O_2$$

Les valeurs respectives des rendements G_H, G_{OH}, G_{H_2} et $G_{H_2O_2}$ peuvent être différentes, égales ou nulles et nous ne ferons sur elles aucune hypothèse *a priori*, sauf celle correspondant au bilan de la décomposition de l'eau :

$$G_{-H_2O} = G_{OH} + 2G_{H_2O_2} = G_H + 2G_{H_2}$$

Interpréter alors nos résultats revient à examiner quantitativement l'action possible de ces quatre produits sur les ions du vanadium pouvant être présents dans les diverses solutions irradiées. Cette interprétation devra principalement expliquer le rendement de réduction en milieu acide et celui des gaz alors dégagés, rendre compte des diverses influences sur cette réduction, en particulier celle de la présence V^{IV} en fortes concentrations, celle de l'âge des solutions et de leur acidité.

A. — Réduction en milieu H_2SO_4 0.8 N de $VO_2^+ \sim 10^{-3}$ M ($G_1 = 2{,}7$).

1° *Action de* H *et de* HO_2.

Le faible rendement en H_2 (0,45) que nous avons observé pour les solutions désaérées, semble indiquer que, pour ce système, les atomes H n'agissent que comme réducteurs. En effet, si les atomes H formés avec le rendement G_H, se combinaient en donnant H_2, le rendement total d'hydrogène serait égal à $G_{H_2} + \frac{1}{2} G_H$ soit d'après l'équation du bilan $\frac{1}{2} G_{-H_2O}$, le rendement de décomposition de l'eau serait alors trop faible ($G_{-H_2O} = 0{,}9$) pour pouvoir expliquer, autrement que par des réactions en chaîne peu probables, et dégageant finalement beaucoup trop d'oxygène, la valeur relativement élevée du rendement de réduction $G_1 = 2{,}7$.

D'autre part, si les atomes H étaient oxydants, par exemple par l'intermédiaire de H_2^+ [13], il se dégagerait autant de molécules H_2 que d'atomes H consommés et cela conduirait à un rendement d'hydrogène $G_{H_2} + G_H$, c'est-à-dire d'après le bilan $\frac{1}{2} G_{-H_2O} + \frac{1}{2} G_H$

Le rendement G_{H_2O} serait encore plus faible que dans le cas précédent.

Le fait que la présence d'air et même un barbotage d'oxygène pendant les irradiations ne modifient pas le rendement de réduction, semble indiquer que les radicaux HO_2 jouent le même rôle que les atomes H. Nous verrons plus loin que la suite de l'interprétation confirme le rôle réducteur des radicaux HO_2. Nous écrirons donc :

(1) $VO_2^+ + H \rightarrow VO^{++} + OH^-$ ($\Delta F = -53,1$ kcal) (*)

(2) $VO_2^+ + HO_2 \rightarrow VO^{++} + OH^- + O_2$ ($\Delta F = -7,6$ kcal)

2° *Action de* OH.

Thermodynamiquement les radicaux OH peuvent oxyder V^{IV} ou réduire V^V.

(3) $VO^{++} + OH \rightarrow VO_2^+ + H^+$ ($\Delta F = -41,5$ kcal)

(4) $H^+ + VO_2^+ + OH \rightarrow VO^{++} + H_2O_2$ ($\Delta F = -7$ kcal)

Cependant la réduction (4) forme de l'eau oxygénée et nous allons voir que la disparition ultérieure de cette eau oxygénée dégagerait plus d'oxygène que nous n'en n'avons trouvé expérimentalement.

3° *Action de* H_2O_2.

On sait que l'eau oxygénée réagit quantitativement sur V^V pour produire le composé pervanadique :

(5) $VO_2^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_4^- + 2H^+$ ($\Delta F = -29,4$ kcal)

Or, comme expérimentalement nous n'avons ni VO_4^- ni H_2O_2, il faut admettre que l'un ou l'autre de ces deux composés est, pendant les irradiations, détruit par les radicaux OH, H ou HO_2. Nous allons successivement envisager ces diverses éventualités.

4° *Décomposition de* H_2O_2 *et* VO_4^- *par les radicaux* OH.

On aurait :

(6) $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$ ($\Delta F = -30,7$ kcal)

(6′) $2H^+ + VO_4^- + OH \rightarrow HO_2 + VO_2^+ + H_2O$ ($\Delta F = -1,3$ kcal)

Si OH réduisait VO_2^+, l'intervention de ces deux réactions ne changerait pas le rendement de réduction qui serait $G_{OH} + G_H = 2,7$. Le rendement en oxygène serait $G_{OH} + G_{H_2O_2} = 0,9$. Ces deux relations entraîneraient l'égalité $G_H - G_{OH} - 2G_{H_2O_2} = 0,9$ mais ceci est impossible puisque d'après l'équation du bilan :

$$G_H - G_{OH} - 2G_{H_2O_2} = -2G_{H_2}$$

valeur forcément négative. Nos résultats indiquent donc que les radicaux OH ne peuvent pas réduire à la fois VO_2^+ et H_2O_2 (ou VO_4^-).

Par contre si OH oxyde VO^{++}, les réactions (6) et (6′) augmentent le rendement de réduction, puisqu'elles transforment un radical OH oxydant en un radical HO_2 réducteur. Le rendement de réduction est alors :

$$G_1 = 2,7 = G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2}$$

et le rendement d'oxygène qui provient de la réduction par les radicaux HO_2 produits par les réactions (6) et (6′) : $G_{O_2} = 0,9 = G_{H_2O_2}$

5° *Décomposition de* H_2O_2 *et* VO_4^- *par les atomes* H *et les radicaux* HO_2.

Ces différents modes de décomposition peuvent s'écrire :

(7) $H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O$ ($\Delta F = -65,2$ kcal)

(7′) $2H^+ + VO_4^- + H \rightarrow OH + VO_2^+ + H_2O$ ($\Delta F = -36,8$ kcal)

(8) $H_2O_2 + HO_2 \rightarrow OH + H_2O + O_2$ ($\Delta F = -19,7$ kcal)

(8′) $2H^+ + VO_4^- + HO_2 \rightarrow OH + VO_2^+ + H_2O + O_2$ ($\Delta F = +9,7$ kcal)

A priori, aucune raison ne permet de rejeter de telles réactions excepté la dernière qui est endothermique. Cependant, nous allons voir, par une étude cinétique générale de l'ensemble des réactions non rejetées jusqu'ici, que ce mode de décomposition est en contradiction avec nos résultats expérimentaux, et ceci quel que soit le rôle de OH oxydant VO^{++} ou réduisant VO_2^+. Remarquons tout d'abord que les ensembles de réactions (5) et (6′), (5) et (7′), (5) et (8′) reviennent au même que les réactions (6), (7) et (8), la décomposition de H_2O_2 conduisant aux mêmes résultats que l'on passe ou non par l'intermédiaire du complexe VO_4^-. Nous étudierons donc les réactions suivantes susceptibles de se produire pendant les irradiations en absence d'air :

$VO_2^+ + H$	$\rightarrow VO^{++} + OH^-$	(1)
$VO_2^+ + HO_2$	$\rightarrow VO^{++} + OH^- + O_2$	(2)
$VO^{++} + OH$	$\rightarrow VO_2^+ + H^+$	(3)
$H^+ + VO_2^+ + OH$	$\rightarrow VO^{++} + H_2O_2$	(4)
$H_2O_2 + OH$	$\rightarrow HO_2 + H_2O$	(6)
$H_2O_2 + H$	$\rightarrow OH + H_2O$	(7)
$H_2O_2 + HO_2$	$\rightarrow OH + H_2O + O_2$	(8)

(*) Les données thermodynamiques de cet article ont été calculées d'après W. LATIMER [14] ou M. J. LASA

En écrivant les équations d'état stationnaire pour (H), (OH), (HO_2) et (H_2O_2) on peut arriver au résultat suivant :

$$-\frac{dVO_2^+}{dt} = (G_{OH} + G_H)I - 2k_3(VO^{++})(OH) \quad (1)$$

La concentration des radicaux OH pouvant être déterminée par l'équation :

$$(G_{OH} + G_H)I - \frac{2k_6(OH)G_H I}{(OH)\left[2k_6 - \frac{k_3k_7(VO^{++})}{k_1(VO_2^+)}\right] + \frac{k_7(G_{OH} + G_{H_2O_2})I}{k_1(VO_2^+)}} - \frac{k_6(OH)[(G_{OH} + G_{H_2O_2})I - k_3(VO^{++})(OH)]}{(OH)\left[2k_6 - \frac{k_3k_8(VO^{++})}{k_2(VO_2^+)}\right] + \frac{k_8(G_{OH} + G_{H_2O_2})I}{k_2(VO_2^+)}}$$
$$- (OH)[k_3(VO^{++}) + k_4(VO_2^+)(H^+)] = 0 \quad (II)$$

En procédant de même pour les réactions (2, 3, 4, 6 et 8) pouvant se produire en présence d'air on aboutit à :

$$-\frac{dVO_2^+}{dt} = (G_{OH} + G_H)I - 2k_3(VO^{++})(OH) \quad (I)$$

avec

$$(G_{OH} + G_H)I - \frac{k_6(OH)[(2G_H + G_{OH} + G_{H_2O_2})I - k_3(VO^{++})(OH)]}{(OH)\left[2k_6 - \frac{k_3k_8(VO^{++})}{k_2(VO_2^+)}\right] + \frac{k_8(G_{OH} + G_{H_2O_2})I}{k_2(VO_2^+)}} - (OH)[k_3(VO^{++}) + k_4(VO_2^+)(H^+)] = 0 \quad (III)$$

Or l'égalité des rendements en absence d'air et en présence d'air indique que les équations II et III sont identiques; d'autre part pour expliquer que, dans nos conditions d'expériences, nous n'avons pas trouvé d'influence de la concentration en vanadium pentavalent il faut que leurs divers termes ne dépendent pas de (VO_2^+). On voit que pour réunir ces deux conditions il faut admettre et il suffit d'admettre que les termes contenant k_4, k_7 et k_8 sont négligeables devant ceux comportant respectivement k_3, k_1 et k_2.

Ceci revient à dire que, au moins pour les concentrations étudiées et les doses d'énergie utilisées, les réactions (4, 7 et 8) sont très lentes par rapport aux réactions (3, 1 et 2).

En ce qui concerne la réaction (4) nous confirmons ainsi ce que nous avons avancé dans les paragraphes A 1° et A 4° : les radicaux OH oxydent le vanadium tétravalent et la réduction de V^V pourtant énergétiquement possible est négligeable.

Quant aux réactions (7) et (8), nous voyons que la décomposition de H_2O_2 par les atomes H et les radicaux HO_2 (ou celle de VO_4^-) est lente devant la décomposition par les radicaux H. D'ailleurs, en ce qui concerne la réaction (8), on s'accorde généralement à penser, aussi bien en photochimie [15, 16] qu'en chimie des radiations [16, 17, 18], que sa vitesse est négligeable, notamment devant la réaction (5) de décomposition de H_2O_2 par les radicaux OH [16, 19]. Agar et Dainton lui ont même attribué une énergie d'activation de l'ordre de 10 k/cal au moins [19].

En négligeant ces diverses réactions on retrouve le processus indiqué dans le paragraphe A 4°. Le rendement de réduction devient :

$$G_1 = 2{,}7 = G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2}.$$

De plus l'influence de la concentration en VO^{++} peut être expliquée par la compétition entre les réactions (3) et (6) (ou 6′). Nous allons revenir sur l'étude de cette influence de V^{IV} en gardant le schéma qui résulte de cette discussion. Dans ce schéma, V^V est réduit par les radicaux H et HO_2, V^{IV} est oxydé par les radicaux OH mais une partie de ces radicaux OH est consommée pour détruire l'eau oxygénée soit directement, soit par l'intermédiaire de la formation du composé pervanadique VO_4^-.

(1)	$H^+ + VO_2^+ + H$	→	$VO^{++} + H_2O$
(2)	$VO_2^+ + HO_2$	→	$VO^{++} + OH^- + O_2$
(3)	$VO^{++} + OH$	→	$VO_2^+ + H^+$
(5)	$VO_2^+ + H_2O_2$	→	$VO_4^- + 2H^+$
(6)	$H_2O_2 + OH$	→	$HO_2 + H_2O$
(6′)	$2H^+ + VO_4^- + OH$	→	$HO_2 + VO_2^+ + H_2O$

B. — Influence de la concentration en VO^{++}.

L'ensemble de ces réactions permet d'interpréter la baisse de rendement de 2,7 à 1,8 lorsque la concentration en vanadium IV croît jusqu'à 2 ou 3 M/100. La compétition entre (3) et (6) (ou 6′) devient progressivement en faveur de la réaction (3), les ions VO^{++} captent de plus en plus de radicaux OH, et, pour des concentrations suffisantes en VO^{++}, H_2O_2 et VO_4^- ne sont plus réduits et VO_4^- s'accumule dans la solution. Le rendement de réduction de VO_2^+ est alors :

$$G_{VO^{++}} = G_H - G_{OH}$$

celui de formation de VO_4^- :

$$G_{VO_4^-} = G_{H_2O_2}$$

et le rendement de la disparition de VO_2^+ constatée

expérimentalement est :

$$G_3 = G_{VO_2^+} = G_{VO^{++}} + G_{VO_4^-} = G_H - G_{OH} + G_{H_2O_2} = 1{,}8.$$

Pour des concentrations de VO^{++} plus grandes, nous avons vu que le rendement décroîssait de nouveau; les réactions (1) à (6) ne peuvent interprêter cette nouvelle décroissance. Plusieurs hypothèses peuvent alors être faites que nous allons discuter :

1° On sait que VO_4^- n'est pas stable en solution lorsque la concentration en vanadium IV est suffisante. Il est en effet réduit par VO^{++} par exemple selon la réaction :

$$VO_4^- + 2VO^{++} \rightarrow 3VO_2^+ \quad (9)$$

Cette réduction intervenant partiellement pendant l'irradiation aurait pour effet de diminuer le rendement puisqu'elle fait réapparaître trois ions VO_2^+ pour un VO_4^- décomposé. Néanmoins elle devrait se poursuivre après l'irradiation et cette hypothèse doit être exclue puisque nous n'avons observé aucun effet prolongé.

2° Il est connu que pour de grandes concentrations de VO^{++} et H_2O_2 il peut se produire l'oxydation :

$$2VO^{++} + H_2O_2 \rightarrow 2VO_2^+ + 2H^+ \quad (10)$$

Cette réaction pourrait alors entrer en compétition avec la réaction :

$$VO_2^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_4^- + 2H^+ \quad (5)$$

ce qui diminuerait le rendement et ne provoquerait pas d'effet prolongé. Cependant la réaction (5) doit être, pour de telles concentrations, beaucoup plus rapide que la réaction (10) puisque, comme nous l'avons vérifié, l'oxydation de VO^{++} par H_2O_2 produit directement VO_4^- avec un état stationnaire non décelable en VO_2^+. La compétition entre les réactions (10) et (5) doit donc être négligeable.

3° On peut supposer, comme l'admettent certains auteurs ([20, 21]), que les rendements G_{OH}, G_H, $G_{H_2O_2}$ G_{H_2} peuvent être modifiés par la présence de soluté en grande concentration. On pense, en effet, que les produits moléculaires H_2 et H_2O_2 se forment pendant des temps très courts dans des régions strictement localisées auprès des trajectoires d'électrons régions où le soluté peut jouer un rôle non négligeable lorsque sa concentration est suffisamment grande. Dans notre cas, on peut penser que les ions VO^{++} en concentration 0,5 à 1M/10 peuvent réagir avec les radicaux OH susceptibles de former H_2O_2. Il interviendrait alors une compétition locale entre :

$$VO^{++} + OH \rightarrow VO_2^+ + H^+ \quad (3)$$

et

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2 \quad (11)$$

ce qui aboutirait à une baisse simultanée du rendement de réduction $G_{VO^{++}}$ et du rendement de peroxydation $G_{VO_4^-}$.

C. — Influence de l'acidité et de l'âge des solutions.

Nous avons vu que les résultats expérimentaux conduisaient à supposer que les polyvanadates orangés étaient plus facilement réduits par le rayonnement que VO_2^+. Pour expliquer les rendements élevés que nous avons constatés, il faudrait admettre que les radicaux OH réduisent plus rapidement les polyvanadates qu'ils n'oxydent VO^{++}, alors que nous avons admis l'inverse en ce qui concerne l'ion VO_2^+. Malheureusement aucune preuve chimique directe n'est signalée dans la littérature pour soutenir cette hypothèse.

Du point de vue thermodynamique, la variation correspondante de l'enthalpie libre est de — 16,5 kcal alors que l'on a — 7 k/cal pour la réduction de VO_2^+ :

(16) $V_6O_{17}H^{3-} + OH + 10\,H^+ \rightarrow 5VO_2^+ + VO^{++} + H_2O_2 + 5\,H_2O$ ($\Delta F = -16{,}5$ kcal)

(4) $VO_2^+ + OH + H^+ \rightarrow VO^{++} + H_2O_2$ ($\Delta F = -7$ kcal)

Si on admet que la réduction de $V_6O_{17}H^{3-}$ par les radicaux OH a plus de chances que celle de VO_2^+ de capter les radicaux OH au détriment de la réaction (3) d'oxydation de VO^{++}, on peut calculer que le rendement de réduction est : $G_{VO^{++}} = G_{OH} + G_H$; la formation de H_2O_2 n'a, comme nous l'avons vu, d'autre effet que de transformer un radical OH alors réducteur en un radical HO_2 également réducteur [réaction (6) ou (6')].

A $pH \geqslant 2$ on doit, selon ces hypothèses, observer tout d'abord le rendement $G_{OH} + G_H$ qui serait alors égal, en ce milieu à $G_4 = 5{,}5$. On a pu confirmer ce mode de réduction en constatant qu'à pH 2,5 un barbotage d'hydrogène ne changeait pas le rendement. Pour des milieux plus alcalins, la réduction est limitée probablement parce que l'apparition de VO^{++} donne aux solutions un potentiel d'oxydoréduction insuffisant pour une réduction totale par l'eau irradiée ($E = 0{,}76$ volt à pH 2 pour $\frac{V^{IV}}{V^{V}} = 1$). Des réactions inverses d'oxydation conduisent alors à des équilibres que nous avons observés expérimentalement et dont l'étude détaillée fera l'objet d'un autre article.

En ce qui concerne les solutions de vanadium V

depuis peu de temps acidifiées, nous avons admis qu'elles pouvaient contenir un certain temps des ions moins acides que VO_2^+. On peut suposer que ces ions sont, ici encore, réductibles par OH et que le rendement de réduction est $G_{OH} + G_H = G_5 = 6{,}5$. Si ce rendement a été expérimentalement trouvé supérieur à G_4, ($pH \geqslant 2$), ceci peut être expliqué par une baisse du rendement radicalaire pour des pH croissants, baisse signalée déjà par divers auteurs ([17, 22]). Ce mode de réduction doit, par ailleurs, être limité par le nombre des ions $V_6O_{17}H^{3-}$ et, effectivement, à partir d'une certaine dose, nous avons pu constater que le rendement était égal à celui de la réduction de VO_2^+ : $G_1 = G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2} = 2{,}7$. Les résultats dépendent donc, même dans un même milieu, de la structure des ions en solution. Il y a là un phénomène qui n'est sans doute pas particulier au système V^V/V^{IV}. La transformation de certains ions en des ions plus ou moins acides, plus ou moins complexés, peut quelquefois modifier suffisamment leurs caractéristiques thermodynamiques pour changer qualitativement leur comportement vis-à-vis des composés oxydants ou réducteurs produits dans l'eau irradiée.

Les rendements observés peuvent dépendre alors considérablement des vitesses de dissociation et de recombinaison ainsi que l'un de nous l'avait déjà démontré lors d'un précédent travail ([23]).

IV. — CONCLUSIONS

Cette étude de la réduction par le rayonnement γ de solutions acides de vanadium V permet d'aboutir à un certain nombre de points intéressant les phénomènes élémentaires de la radiolyse de l'eau. Elle permet notamment d'envisager un calcul de G_H, G_{OH}, G_{H_2} et $G_{H_2O_2}$ en milieu H_2SO_4 0,8 N. En effet, nous avons été amenés pour ce milieu à écrire les équations :

$$G_H - G_{OH} + 2G_{H_2O_2} = 2{,}7$$
$$G_{H_2} = 0{,}45$$
$$G_H - G_{OH} + G_{H_2O_2} = 1{,}8$$
$$G_H + G_{OH} = 6{,}5$$

On en tire immédiatement :

$$G_H = 3{,}7$$
$$G_{OH} = 2{,}8$$
$$G_{H_2} = 0{,}45$$
$$G_{H_2O_2} = 0{,}90$$

Ces valeurs qui, rappelons-le, résultent des seules données de nos expériences, semblent assez satisfaisantes pour les raisons suivantes :

1° Elles sont en concordance interne avec tous nos résultats. Notamment pour l'étalonnage des intensités d'irradiation, nous avons choisi 15,6 comme rendement d'oxydation de Fe^{++} en présence d'air; or, d'après les valeurs ci-dessus, on trouve 15,7, si on admet, comme on le fait généralement, qu'un radical HO_2 oxyde alors 3 équivalents, un radical OH un et une molécule H_2O_2 deux :

$$G_{Fe^{3+}} = 3\,G_H + G_{OH} + 2\,G_{H_2O_2}.$$

D'autre part $G_{H_2O_2} = 0{,}9$ correspond bien au rendement de l'oxygène dégagé par la réduction en absence d'air des solutions 10^{-3} M de VO_2^+ en milieu H_2SO_4 0,8N.

2° Elles vérifient l'équation du bilan; on a bien $G_{OH} + 2\,G_{H_2O_2} = G_H + 2\,G_{H_2} = 4{,}6$. De plus G_{-H_2O} 4,6, rendement de décomposition de l'eau par les rayons γ est très voisin des valeurs indiquées dans la littérature ([24, 25]).

3° Enfin elles sont en accord approximatif avec ce qui a été trouvé pour d'autres systèmes irradiés. Par exemple Allen ([25]) à partir de la réduction de Ce^{IV} et de l'oxydation de Fe^{++} par les rayons γ trouve

$$G_H = 3{,}64,\ G_{OH} = 2{,}86,\ G_{H_2} = 0{,}48 \quad \text{et} \quad G_{H_2O_2} = 0{,}87.$$

D'autres valeurs ([22]) semblent en moins bon accord; Sworsky, entre autres, à partir d'un travail sur l'influence de Br^- dans la formation de H_2O_2 ([17]) par les rayons γ indique
$G_H = 3{,}69$, $G_{OH} = 2{,}92$; $G_{H_2} = 0{,}39$ et $G_{H_2O_2} = 0{,}78$.

La suite de ce travail est en cours. Nous avons déjà signalé l'étude des équilibres oxydation-réduction que provoquent les rayons γ sur le système V^{IV}/V^V pour des $pH > 2$; nous pensons ainsi pouvoir apporter quelques précisions sur les propriétés oxydo-réductrices de l'eau irradiée à divers pH.

Enfin l'importance et la complexité du rôle de l'eau oxygénée dans la réduction en milieu acide incitent à certaines expériences, également en cours, notamment sur l'étude de réactions chimiques telles que $H_2O_2 + VO^{++}$, $VO^{++} + VO_4^-$, et sur la décomposition de VO_4^- par les rayons γ et enfin des rayons α sur le système V^{IV}/V^V.

Ces recherches ont été effectuées dans le Laboratoire de M. Haïssinsky auquel nous exprimons ici notre gratitude pour de nombreux conseils et critiques. Nous tenons, d'autre part, à remercier M. Lefort pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné pour ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F.S. Dainton et Collinson. — *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1951, 2, 108.
(2) M. Haïssinsky et M. Lefort. — *C.R. Acad. Sci.*, 1949, 228, 314.

(3) M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 782.
(4) M. HAÏSSINSKY et M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 429.
(5) M. LEFORT. — *Actions chimiques et biologiques des Rayonnements*, Masson édit. Paris, vol. 1.
(6) M. LEFORT et J. PUCHEAULT. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 196.
(7) L.P. DUCRET. — *Ann. de Chim.*, 1951, **6**, 705.
(8) M. COTTIN. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 903.
(9) M. LEFORT et M. HAÏSSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 368.
(10) M.J. LASALLE et J.W. COBBLE. — *J. of Phys. Chem.* 1955, **59**, 519.
(11) P. SOUCHAY et G. CARPENI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, 160.
(12) H.A. DEWHURST et M. BURTON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 5 781.
(13) J. WEISS. — 1950, nature **165**, 728.
(14) W. LATIMER. — *Oxidat. States of elements*, New York, 1952.
(15) D.E. LEA. — *Far. Soc. Disc.*, 1949, **45**, 81.
(16) F.S. DAINTON et J. ROWBOTTOM. — *Trans. of Far. Soc.*, 1953, **49**, 1 160.
(17) T.J. SWORSKY. — *J. Am. chem Soc.*, 1954, **76**, 4 687.
(18) M. EBERT et J.W. BOAG. — *Far. Soc. Disc.*, 1952, **12**, 189.
(19) J.N. AGAR et F.S. DAINTON. — *Far. Soc. Disc.*, 1947, **2**, 218.
(20) M. COTTIN et M. LEFORT. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 545.
(21) H.A. SCHWARZ. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4 960.,
(22) A.O. ALLEN. — 1955, BNL 2 323.
(23) J. PUCHEAULT. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 697.
(24) M. HAÏSSINSKY et M. DUFLO. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 970.
(25) A.O. ALLEN. — *Rad. Res.*, 1954, **1**, 85.

N° 67. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE

par Georges FEUILLADE

(Manuscrit reçu le 21.5.57.)

Cette étude complète un précédent article (F6) qui expose la théorie de la méthode à courant constant.

A. — Description du montage et des appareils.

L'ensemble se présente comme un montage classique de mesure de la surtension, avec pourtant quelques caractères particuliers qui tiennent à la nature des conditions expérimentales imposées par la théorie et énumérées dans le chapitre précédent.

1. *Organe assurant la stabilité mécanique.*

Support et étuve.

L'étuve est constituée par une armoire calorifugée, suffisamment grande pour contenir tout le montage. Une coupe verticale de l'ensemble met en évidence sa structure de filtre de vibration à 2 degrés de liberté. De bas en haut, et superposés les uns aux autres, on distingue : une lame de caoutchouc mousse de 2 cm d'épaisseur, le plancher de l'étuve, une nouvelle plaque de caoutchouc mousse de 4 cm d'épaisseur à l'intérieur de l'étuve, et enfin le socle du montage muni de supports verticaux qui servent à fixer les accessoires très rigidement. Le socle est chargé de briques de fonte d'un poids total de 70 kg, destinées à augmenter l'inertie du système vibrant. Dans ces conditions, les deux fréquences propres sont certainement très basses (de l'ordre de l'unité) et le système joue ainsi le rôle d'un filtre passe-bas vis-à-vis des fréquences acoustiques ordinaires. Ajoutons que toutes les liaisons électriques ou liquides du montage avec les circuits de mesure et d'alimentation extérieurs sont effectuées en fil électrique souple et tube de polyvinyle mince non tendu, de manière à éviter tout court-circuit mécanique.

2. *Chauffage de l'étuve.*

Notons la présence de deux thermostats : un thermostat à air, l'étuve proprement dite, et un thermostat à eau porté par le socle du montage et dans lequel est immergée la cellule d'électrolyse. La réalisation du thermostat à air présente certaines difficultés car, sans agitation, il apparaît toujours des gradients thermiques importants et des surchauffes dues à la faible capacité calorifique de l'air. Pour pallier cet inconvénient, nous avons été conduits à « délocaliser » le chauffage et à le répartir entre deux rampes chauffantes, respectivement de 150 et 300 watts posées sur deux côtés opposés du plancher de l'étuve. Chacune de ces rampes est commandée par un relais indépendant dont le thermocontact est fixé au plafond de l'étuve, au-dessus de sa résistance respective. L'agitation dans l'air et dans l'eau du thermostat est réalisée à l'aide d'un seul agitateur de verre portant deux couronnes de pales : la couronne inférieure, à pales étroites, agite l'eau du thermostat, pendant que les larges pales, fixées plus haut sur la tige, brassent l'atmosphère de l'étuve. Cet agitateur est mû par un moteur extérieur.

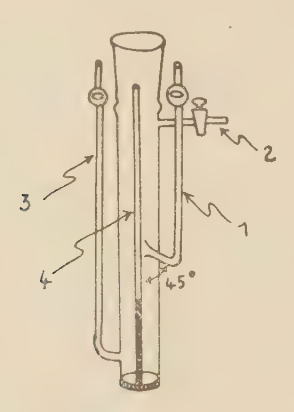
3. *Organe réalisant l'uniformité du champ électrique.*

3. *Cellules et électrodes.*

a) *Formes des cellules.* — La théorie nous a montré que la seule forme de cellule qui nous assure à la fois l'uniformité du champ et la stabilité de la diffusion est un tronc cylindrique dont les extrémités sont occupées par les électrodes. Nous avons imaginé différents types de cellules adaptées à la nature des électrodes, mais le schéma général reste le même pour toutes, et il nous suffira de décrire en détail l'une d'entre elles.

La cellule à électrode de platine fixe (voir figures).

— Elle se compose très simplement d'un tube de verre de 16 à 20 mm de diamètre intérieur, de 20 cm de long, fermé à son extrémité inférieure par une électrode de platine qui constitue le fond et terminé à son extrémité supérieure par un rodage conique. L'électrode a la forme d'une petite coupelle cylindrique renversée, de diamètre égal au diamètre intérieur de la cellule. Cette coupelle se trouve soudée par son rebord. Un petit fil de platine qui traverse la masse du verre assure la jonction électrique par l'intermédiaire d'un contact de mercure (tube 4).

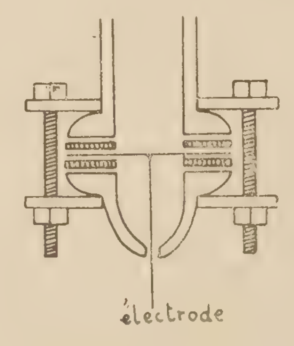


Une telle réalisation évite complètement les risques de contamination de la solution par des substances étrangères, telles que ciments, qui servent, chez divers auteurs (R[4]) à fixer l'électrode dans le vaisseau cylindrique. L'inconvénient d'une telle fixation est son inamovibilité.

Dans la paroi verticale de la cellule, s'ouvrent trois tubulures qui assurent les diverses relations de la cellule avec l'extérieur. En bas, et le plus près possible de la surface de l'électrode, s'ouvre, par un capillaire, le tube 3 qui sert à l'injection d'azote dans la solution. Ce courant d'azote sert à agiter le liquide et à rétablir l'homogénéité de la solution entre deux expériences. Il permet aussi d'accélérer le réchauffement du bain, après chaque changement de solution, par injection de gaz à la température désirée. Au même niveau ou un peu au-dessus, s'ouvre le tube 1 qui aboutit à la cellule par un capillaire de 1 mm replié vers le bas comme l'indique le schéma. Ce tube assure la jonction liquide de la cellule avec l'électrode de référence et le coude qu'il décrit à sa base est destiné à empêcher les bulles d'azote de pénétrer à l'intérieur. A l'extrémité de ce tube, un robinet à une voie s'ouvrant par la clé permet de remplir facilement le pont par aspiration sur les deux branches. Un tel montage supprime l'utilisation d'une sonde. Cette forme nous oblige donc, en certains cas, à faire une correction de chute ohmique. Mais une telle correction est alors très facile à faire puisqu'il s'agit d'un conducteur linéaire pris entre électrode et plan d'ouverture du capillaire.

Une dernière tubulure 2, munie d'un robinet, aboutit à la partie supérieure de la cellule et est destinée à l'évacuation de l'azote après son passage à travers la solution. La cellule est fermée par le cône intérieur du rodage dans lequel sont fixés un fin thermomètre à plongeant, donnant la température à l'intérieur de la cellule, et le support en verre de la deuxième électrode. Pour faciliter le passage des bulles d'azote ascendantes et éviter leur accumulation sous l'électrode, celle-ci est constituée par une petite roue en platine à 8 rayons, d'un diamètre presque égal au diamètre intérieur de la cellule. Montée de cette manière, elle se trouve ainsi parallèle au fond et assure une parfaite uniformité du champ sur l'électrode inférieure. Cette cellule est fixée verticalement sur le support stabilisé, sa partie inférieure se trouvant ainsi immergée dans le thermostat à eau sur une hauteur de 12 à 13 cm, la distance entre électrodes étant d'environ 10 cm.

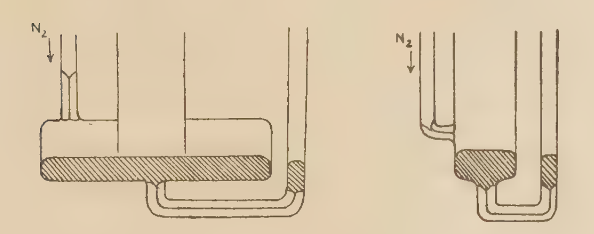
La cellule à électrode solide amovible. — Nous verrons plus loin qu'il est parfois nécessaire de pouvoir enlever l'électrode du fond, soit pour lui faire subir certains traitements thermiques, soit pour changer de métal. Nous avons donc imaginé le montage ci-dessous : l'électrode, de diamètre un peu supérieur



au diamètre interieur de la cellule, se trouve serrée par un collier entre les deux parties d'un rodage plat. Pour réaliser l'étanchéité on interpose entre l'électrode et les surfaces rodées des rondelles découpées dans une plaque de caoutchouc de silicone de 2 mm d'épaisseur. On ne peut immerger cette cellule, sans précautions, dans le thermostat à eau, de crainte d'infiltration et de fuites électriques au niveau du rodage. Nous avons donc introduit la cellule dans une gaine en matière plastique transparente très fine, ce qui supprime complètement tout contact avec le liquide en ne gênant toutefois pratiquement pas les échanges calorifiques avec le thermostat.

La cellule à électrode de mercure. — Son extrémité

inférieure est fermée et prolongée par un capillaire qui se recourbe pour former une branche latérale dans laquelle le mercure s'introduit. Un fil de platine, introduit dans cette branche, établit le contact avec l'extérieur.



Pour supprimer la distorsion du champ et les infiltrations de solution au raccordement du ménisque, nous avons essayé une cellule dont le schéma est donné ci-dessus. Le prolongement du vaisseau central, à l'intérieur du réservoir inférieur très élargi, arrive presque en contact avec la surface de mercure. L'azote est injecté dans le réservoir et s'y accumule en refoulant la solution dans le vaisseau central. On arrive ainsi à vider complètement la chambre du réservoir et à n'avoir plus qu'une colonne de liquide contenue dans le vaisseau central et appliquée au centre du ménisque, tout le reste du ménisque étant sec. Une telle disposition est idéale. Par malheur, le passage du courant provoque des déformations électrocapillaires de la base de la colonne liquide soutenue uniquement par cohésion. Il doit certainement en résulter une agitation du ménisque.

b) *Les électrodes. Leurs préparations.* — La préparation des électrodes est un problème très délicat. Pour le mercure, aucun traitement ne s'impose si l'on travaille avec du mercure chimiquement pur. Les seuls inconvénients qui s'introduisent alors sont l'oxydation de la surface du ménisque et l'adsorption de substances actives présentes en solution. On devrait donc obtenir, théoriquement, des résultats reproductibles, avec une telle surface, renouvelée à chaque expérience. Pourtant, si les conditions superficielles sont semblables, les conditions géométriques et mécaniques du système entier sont certainement très aberrantes. L'inverse se produit avec les électrodes solides, car l'état de surface varie d'une expérience à l'autre. Pour les électrodes de platine fixes, le seul procédé applicable est un traitement chimique par un agent oxydant puissant : acide nitrique ou mélange sulfochromique. L'action de tels corps entraîne une oxydation superficielle de l'électrode et Bockris (K[5]) a préconisé un traitement thermique consécutif, en atmosphère réductrice d'hydrogène. Nous avons effectué un tel traitement sur certaines électrodes de platine. L'électrode est portée dans un four à la température de 900°, en atmosphère d'hydrogène. Ce traitement est prolongé pendant 1 h et les électrodes sont ensuite conservées sous azote dans un récipient étanche. On obtient une surface métallique parfaitement propre, mais qui évolue dès qu'on la plonge dans une solution.

4. *Organes annexes dépendant de la cellule.*

C'est essentiellement l'électrode de référence et l'alimentation d'azote. La première sera étudiée en même temps que le circuit de mesure; quant à la seconde, elle est constituée par une longue tubulure fixée à l'intérieur de l'étuve et coupée de barboteurs, destinés à la fois à réchauffer le gaz et à le charger en vapeurs d'eau et d'alcool, afin que la composition de la solution étudiée ne soit pas modifiée par le passage du mélange gazeux.

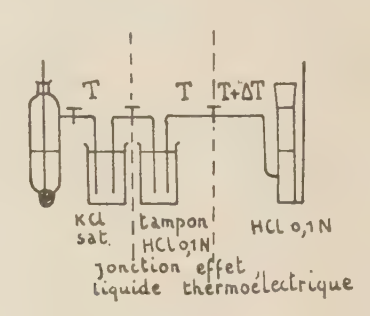
5. *Circuit de mesure.*

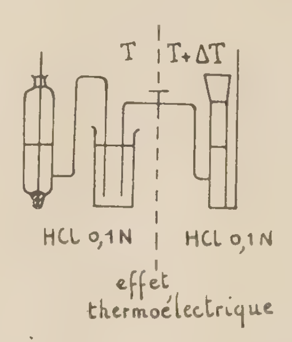
La mesure consiste à prendre le potentiel entre électrode métallique et électrode de référence à l'aide d'un millivoltmètre électronique à grande impédance.

a) *L'électrode de référence.* — Les électrodes de référence utilisées sont des électrodes à calomel. Elles appartiennent à deux types qui se distinguent l'un de l'autre par la présence d'une jonction liquide. Le premier type est l'électrode à calomel ordinaire, à KCl saturé en milieu aqueux. On est alors obligé d'établir avec la cellule d'électrolyse une jonction liquide hétérogène comportant, d'un côté, une solution aqueuse saturée de KCl, et de l'autre une solution tampon alcoolique à 50 %. La diffusion est évitée en séparant les deux branches par un robinet fermé. A température constante (25°), l'électrode de référence peut être logée dans l'étuve principale. Mais nos expériences à température variable imposent de placer cette électrode, avec la jonction liquide, dans une étuve annexe, pour n'avoir pas à tenir compte du coefficient de température propre de l'électrode à calomel et de celui de la jonction liquide. Le pont liquide, rempli du tampon alcoolique, doit alors traverser les parois des deux étuves. Dans l'intervalle extérieur, il est encore bloqué par un robinet fermé, ce qui évite le risque d'apparition, dans la chaîne de mesure, d'une tension thermoélectrique, variable par effet Soret. On doit néanmoins tenir compte de l'effet thermoélectrique homogène qui apparaît à la traversée des parois.

Le deuxième type d'électrode à calomel utilisé ne comporte pas de jonction liquide et se trouve relié par un pont homogène à la cellule d'électrolyse. La réalisation d'une telle chaîne implique la présence d'ions Cl^- en solution, et pratiquement, nous n'avons

utilisé que des solutions alcooliques normales ou décinormales en acide chlorhydrique. L'étude des électrodes de référence en milieu alcoolique est assez avancée (J[1]) pour qu'on puisse être assuré de la parfaite réversibilité de tels systèmes. La figure ci-dessous nous donne, pour les deux types d'électrodes, le schéma de la jonction. On voit que, dans le deuxième type, toutes les jonctions liquides sont supprimées, donc tous les risques d'instabilité par diffusion.





b) *L'appareil de mesure.* — La tension aux bornes de la chaîne précédente est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre électronique qui permet la lecture facile du demi-millivolt.

Remarquons que l'usage d'un engin de mesure électronique à grande impédance (10^{12} ohms) nous est imposé par la nécessité de supprimer tout débit du circuit de mesure; le pont liquide ne présente en effet qu'une résistance variant entre 10 000 et 30 000 ohms, ce qui est tout-à-fait insuffisant, un débit de quelques microampères pouvant perturber le potentiel de l'électrode irréversible sous tension.

6. *Circuit d'alimentation.*

La source de tension est constituée par une batterie d'accus de 12 volts. Le réglage d'intensité dans le circuit s'opère à l'aide d'une série de boîtes de résistances. La valeur de l'intensité est lue sur un microampèremètre. Les procédés de stabilisation automatique du courant à une valeur fixée (C[1], (R[1]), sont inutiles dans notre cas. Il suffit, comme l'indique De Ford (D[2]), de n'utiliser pour l'électrolyse qu'une faible partie de la tension totale qui est alors chutée par une grande résistance en série avec la cellule.

B. — Compositions des solutions.

1. *Le solvant.*

Les substances organiques utilisées étant, pour la plupart, insolubles dans l'eau, nous avons dû utiliser un mélange eau-alcool éthylique à 50 %. Cette teneur en alcool permet de réaliser sans difficulté les concentrations usuelles, comprises entre 1 et 5.10^{-3} normalité.

2. *Le tampon et l'électrolyte-support.*

Principe. — N'ayant pas l'intention de faire une étude systématique de l'influence du pH sur la réduction des substances organiques, notre choix des tampons a été guidé seulement par des considérations de bonne réalisation expérimentale. D'abord, il s'est agi pour nous de rechercher la zone de pH où la réaction électrolytique (réduction en général) s'effectue dans les meilleures conditions : conditions chimiques (par exemple, la stabilisation des hydrazobenzènes en milieu alcalin) ou condition purement électrochimiques, portant sur le processus même de la réaction. Ainsi, les résultats polarographiques nous indiquent que c'est seulement dans le domaine des pH alcalins que les benzophénones sont réduites, en un seul stade, par deux électrons. De telles données nous permettent donc de connaître, sinon la cinétique de la réduction qui est justement notre objectif, du moins le nombre d'équivalents qui interviennent dans le processus à un pH déterminé. Les travaux polarographiques de Pasternak (P[1]) Winkel et Proske (W[6]) sur les cétones aromatiques, et de Prévost, Souchay et Malen (P[6]) sur les benzophénones et azobenzènes substitués, nous ont été à cet égard d'une grande utilité. La réalisation de ces conditions se heurte fréquemment à l'impossibilité de solubiliser le tampon. Il n'est pourtant pas conseillé d'en réduire trop la concentration : O. H. Müller (M[1]) recommandait une concentration en tampon cent fois plus grande que la concentration en substance à réduire. En l'absence de cette précaution, on s'expose à une variation du pH de la solution sur l'électrode, en cours d'expérience. Le renouvellement en tampon dans la région interfaciale est en effet conditionné à la fois par la diffusion et la vitesse de dissociation de l'acide faible, c'est-à-dire, en grande partie, par la concentration

du tampon au sein de la solution (D[3], D[10], C[4], K[3]). Ce problème des solubilités se trouve encore compliqué par la nécessité d'obtenir une conductibilité suffisante de la solution (pour supprimer le transfert par migration dans le cas de substances réductibles ioniques), et, dans une certaine mesure, la constance de la force ionique : $\mu = \sum \nu_i^2 c_i$. Pour toutes ces raisons, nous avons utilisé le plus souvent possible des solutions acides (sulfuriques ou chlorhydriques), dont la préparation n'est pas embarrassée par ces multiples conditions. Mais une telle solution ne s'accorde pas toujours avec les conditions thermodynamiques et cinétiques de la décharge qui nous sont indiquées par la polarographie.

Les tampons utilisés. — Les tampons acides que nous avons utilisés le plus volontiers sont les solutions normales d'acide sulfurique ou chlorhydrique, pour les azobenzènes et quinones, réductibles sur platine en milieu acide, et les solutions perchloriques normales pour les sels ferriques ou cériques. On sait en effet que l'acide perchlorique, très dissocié, ne donne pas de complexe avec les ions métalliques (S[2]). Ces concentrations en acides assurent d'autre part une grande conductibilité de la solution. Les solutions d'acide sulfurique ont subi une électrolyse préalable, à densité de courant élevée, conformément aux méthodes préconisées par divers auteurs (A[2], K[5]); nous n'avons d'ailleurs pas constaté d'amélioration sensible par rapport aux solutions non traitées. Les tampons neutres ou basiques, d'une utilisation moins facile, ont été utilisés surtout dans deux cas bien déterminés : l'oxydation de l'hydrazobenzène, instable dans les milieux acides, et la réduction de la benzophénone. Nous avons dû renoncer, à cause des solubilités, à maintenir la force ionique μ égale à 1, valeur en solution acide. Voici les divers tampons utilisés :

a) *Tampon acétique*

0,2 N. CH_3COOH, 0,2 N. CH_3COONa. pH $\sim$ 3,5.

La concentration en acétate est double de celle utilisée dans le tampon de Hillson et Birnbaum (H[7]) On n'a donc pas à craindre les inconvénients qui semblent avoir perturbé les expériences de ces auteurs. Ce tampon est utilisé pour la réduction de l'azobenzène sur mercure.

b) *Tampon borique.* — Pasternak (P[1]) préconise un tampon à 0,2 m. d'acide borique que nous ne sommes pas arrivés à solubiliser. Après de multiples essais, nous avons pu fixer la composition suivante : 0,1 m.BO_3H_3, 0,05.KOH, 0,1.KCl.pH $\sim$ 8,5. Ce tamponnage est assez médiocre au sens de Müller, mais il est très compatible avec les valeurs données par Pasternak qui semble avoir obtenu de bons résultats. Ce tampon est utilisé pour la réduction de la benzophénone sur mercure.

c) *Tampon potassique.* — Il est constitué par une solution normale de potasse. Un tel tampon est employé dans l'oxydation anodique de l'hydrazobenzène.

3. *Les dépolarisants.*

a) *Les ions métalliques.* — Nous avons étudié la réduction des ions Fe^{3+} et Ce^{4+} et l'oxydation de l'ion Fe^{2+}. Pour pouvoir utiliser directement les courbes standard, nous avons réalisé des concentrations en équivalents par litre C telles que :

$$C.\sqrt{D} = 6{,}72.10^{-6},$$

D étant le coefficient de diffusion de l'ion métallique que nous avons calculé approximativement à l'aide de l'équation de Nernst-Einstein (J[2]) : $D = ukT$, où u est la mobilité de l'ion soumis à une force d'une dyne. En unités pratiques, cette formule devient : $D = 10^{-7}. \frac{RT}{\nu F} U$, U étant cette fois la mobilité d'un équivalent — gramme de l'ion de valence ν dans un champ de 1 volt/cm. Les coefficients de diffusion de Fe^{3+} et Ce^{4+} calculés de cette manière sont respectivement égaux à $0{,}53.10^{-5}$ et $0{,}34.10^{-5}$ $cm^2.sec^{-1}$. D'où les concentrations en normalités : pour Fe^{3+} : $2{,}91.10^{-3}$ N; pour Ce^{4+} : $3{,}63.10^{-3}$ N. Ces chiffres sont naturellement assez approximatifs mais cela importe peu puisque nous utilisons notre méthode de convergence. Ces ions sont introduits sous forme de sulfates ferrique et cérique ammoniacaux en solution aqueuse d'acide perchlorique normal.

Nous avons aussi examiné la réduction du chromate de potassium dont le coefficient de diffusion en solution acide est évalué à : $1{,}07.10^{-5}$ $cm^2.sec^{-1}$, ce qui correspond à une concentration de $2{,}06.10^{-3}$ N.

b) *Les substances organiques.* — A part la quinone et l'hydroquinone, elles appartiennent toutes à deux familles chimiques : les azobenzènes et benzophénones substitués. Les coefficients de diffusion de ces corps ont été trouvés dans la littérature : pour l'hydroquinone (V[1]), $D = 0{,}9.10^{-5}$ $cm^2.sec^{-1}$, et pour l'azobenzène (C[4]) et (H[7]) : $D = 0{,}5.10^{-5}$ $cm^2.sec^{-1}$. Nous avons utilisé cette dernière valeur pour les autres azobenzènes et benzophénones. En tenant compte de ces chiffres, nous avons été amenés à prendre les concentrations suivantes : $2{,}24.10^{-3}$ N. pour l'hydroquinone, 3.10^{-3} N, pour les divers azobenzènes et benzophénones. Nous verrons plus loin en détail la liste des différentes substances utilisées : indiquons actuellement qu'il s'agit d'azobenzènes

para-substitués (groupes amino, diméthylamino, hydroxy, carboxylique, sulfonique) et des tri- et hexaméthylbenzophénones. Seule la série des azobenzènes offre d'ailleurs assez de cohérence pour nous permettre une étude comparative de l'influence des groupements fonctionnels substituants. Toutes ces substances sont difficilement solubles et la concentration de certaines d'entre elles (les méthylbenzophénones) a dû être réduite à 10^{-3} N. Mentionnons encore que les solutions de quinone et d'hydrazobenzène sont préparées à partir des solutions stables d'hydroquinone et d'azobenzène par oxydation ou réduction électrolytiques sous azote (Méthode de Rosenthal, Lorch et Hammett (R[3]).

C. — Technique de mesure.

1. *Détail d'une expérience.*

a) *Cas des électrodes solides.* — La cellule utilisée est la cellule à fond de platine ou la cellule à électrode amovile. La solution qui y est introduite subit une désoxygénation préalable par passage d'azote pendant une demi-heure environ. Ensuite, courant d'azote, agitation, et chauffage du thermostat à eau sont arrêtés. Le montage se trouve alors mécaniquement au repos et isolé des chocs extérieurs. On attend alors 15 mn environ afin que s'amortissent les oscillations internes du système. Ayant déterminé l'intensité conformément aux courbes standard, on ferme le circuit d'alimentation en libérant le chronomètre au même instant. On surveille ensuite, de minute en minute, l'évolution du potentiel. L'intensité est calculée pour un temps de transition théorique de 12 mn 30 s. Les expériences se déroulent, en général, sans perturbation. Remarquons d'ailleurs que divers auteurs (S[1], T[2], R[4]) réalisent couramment des temps de transition de 20 à 22 mn dans des conditions de stabilité mécanique qui ne sont certainement pas meilleures que celles réalisées dans notre montage. L'expérience terminée, on agite la solution par passage d'azote pour disperser la couche de diffusion. On peut faire ainsi autant d'expériences qu'il est nécessaire pour préciser les résultats. Il suffit de renouveler la solution de temps en temps pour éviter des corrections trop importantes.

b) *Cas des électrodes de mercure et des électrodes de platine traitées thermiquement.* — Nous verrons plus loin que le comportement d'une électrode en solution est influencé par toutes les expériences qui ont précédé. Dans le cas d'électrodes de mercure ou d'électrodes de platine amovibles désoxygénées thermiquement, nous avons donc changé d'électrode à chaque expérience. Un tel procédé interdit l'utilisation de la méthode de convergence et des courbes standard, et il faut se contenter du résultat expérimental obtenu, même si le temps de transition τ est quelconque. Pour simplifier le calcul, nous le mènerons de façon suivante : soit

$$Z = \mathrm{Log}_{10}\,(\sqrt{\tau} - \sqrt{t})\,;$$

le potentiel expérimental V prend alors la forme :

$$V = \frac{2{,}3\,RT}{\nu\alpha F}\,Z - \frac{2{,}3\,RT}{2\nu\alpha F}\,\mathrm{Log}_{10}\,\tau + A$$

L'expérience nous donne τ. Avec une table de $\sqrt{t}$ nous formons rapidement l'expression de Z que nous portons en fonction de V. La pente de la droite nous donne la valeur du produit $\frac{2{,}3\,RT}{\nu F\alpha}$, d'où $\nu\alpha$. La valeur de V_0 est obtenu pour l'ordonnée :

$$Z = \frac{1}{2}\,\mathrm{Log}_{10}\tau$$

2. *Les corrections systématiques à température variable.*

Toute variation de température dans la cellule d'électrolyse provoque une variation de conductibilité de la solution, donc une variation de chute ohmique, et l'apparition, à l'endroit du pont liquide où s'effectue le saut thermique, d'un potentiel de thermodiffusion. Voyons quelles corrections introduisent ces deux effets :

a) *Correction de chute ohmique.* — La température de référence est prise égale à 25°; les résultats, à une température quelconque T, devront donc être corrigés de la différence des chutes ohmiques à 25° et à la température T. Les mesures de conductibilité sont simples dans le cas d'une cellule cylindrique : nous avons mesuré dans la cellule même la résistance du volume de solution compris entre le fond et la section horizontale, au niveau de l'ouverture du capillaire. L'électrode supérieure est constituée par l'anode de la cellule, abaissée au niveau du capillaire. L'erreur de repérage ne peut dépasser une fraction de millimètre sur une distance de 8 cm entre capillaire et fond de la cellule. La mesure est faite à l'aide d'un pont de Kohlrausch alimenté par un générateur de 1 000 périodes. Nous donnons les résultats pour une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N. Aux trois températures usuelles : 25,35° et 45°.

Températures	25° C	35° C	45° C
Résistances	181 Ω	149 Ω	124 Ω

Pour tenir compte du coefficient de température de la conductibilité, il faut donc ajouter à la valeur

expérimentale du potentiel, en millivolts, les quantités suivantes :

Pour une expérience à 35° : ($149\ I_{35}$-$184\ I_{25}$) mv.

Pour une expérience à 45° : ($124\ I_{45}$-$184\ I_{25}$) mv.

I_{25}, I_{35} et I_{45} sont les courants qui traversent la cellule à 25°, 35° et 45°; pour un même temps de transition, ces courants sont en général différents à cause de la variation du coefficient de diffusion avec la température : pour l'azobenzène, par exemple, nous évaluons à environ 3 % par degré la variation du coefficient de diffusion dans ce domaine de température, ce qui correspond pour un temps de transition constant, à une augmentation du courant d'environ 15 % pour 10°.

Une correction beaucoup plus délicate est introduite par la présence d'un potentiel de thermodiffusion qui apparaît dans le pont, au niveau du robinet, entre les deux étuves.

b) *Correction de thermodiffusion.* — La théorie moderne de la thermodiffusion, telle qu'elle est exposée chez Prigogine (P[7]), Holtan (H[8], H[11], H[12]), ou Haase (H[13]), donne l'expression suivante pour le potentiel de thermodiffusion qui apparaît dans une solution homogène sous la seule influence de la température (effet Soret supprimé) :

$$\mathrm{F}\ \mathrm{grad}\ \varphi = -\Sigma_1{}^n \frac{n_k}{z_k} \mathrm{Q}^*{}_k \frac{\mathrm{grad}\ \mathrm{T}}{\mathrm{T}},$$

dans laquelle les indices k correspondent aux différents ions en solution : n_k et $Q^*{}_k$ sont respectivement les nombres de transport et les chaleurs de transfert de l'ion k solvaté. Malheureusement peu d'expériences ont été réalisées, et nous avons dû faire quelques hypothèses assez approximatives sur les valeurs des $Q^*{}_k$.

Correction probable pour les différentes formes de jonction :

Considérons d'abord le cas le plus simple où tout le système se trouve rempli par la même solution de HCl 0,1 N. Nous n'avons à tenir compte, outre la chute ohmique, que du potentiel de thermodiffusion dans le pont. Effectuons la mesure des potentiels des deux thermocellules : $\mathrm{Hg},\ \mathrm{Hg_2Cl_2}_{\,25°}\,|\mathrm{KCl}\ 0{,}1\ \mathrm{N}|_{25°+\Delta T}\ \mathrm{Hg_2Cl_2},\ \mathrm{Hg}$, et $\mathrm{Hg},\ \mathrm{Hg_2Cl_2}_{\,25°}|\mathrm{HCl}\ 0{,}1\ \mathrm{N}|_{25°+\Delta T}\mathrm{Hg_2Cl_2},\ \mathrm{Hg}$.

Le tableau suivant donne la tension en millivolts, avec la convention de signe usuelle (positif si l'électrode la plus chaude est le pôle positif de la thermocellule).

Température	25° C	35° C	+ 45° C
δV_1(KCl)	0	+ 6,6	+ 12,9
δV_2(HCl)	0	+ 3,5	+ 6,5

Écrivons les expressions théoriques qui correspondent aux tensions δV_1 et δV_2 de ces deux thermocellules :

$$-\delta V_1 = \left\{-n_{K^+}Q^*{}_{K^+} + n_{Cl^-}Q^*{}_{Cl^-} + \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)\right\}\frac{\delta T}{F};$$

$$\delta V_2 = \left\{-n_{H^+}Q^*{}_{H^+} + n_{Cl^-}Q^*{}_{Cl^-} + \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)\right\}\frac{\delta T}{F},$$

$\left(\frac{d\varphi}{dT}\right)$ est le coefficient de température propre de l'électrode réversible : il est égal, au Faraday près, à la variation d'entropie au cours de la réaction :

$$\mathrm{Hg} + \mathrm{Cl}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2Hg_2} + e^-,$$

et ne dépend donc que de l'activité de l'ion Cl^- qui doit être sensiblement la même dans les deux solutions utilisées. Introduisons ici une hypothèse un peu plus critique : l'hypothèse de MacInnes qui suppose l'égalité de toutes les grandeurs thermodynamiques ou cinétiques relatives à l'ion Cl^- et à l'ion K^+ : en particulier, les potentiels ioniques et les nombres de transport. Avec une telle hypothèse, le potentiel de thermodiffusion homogène :

$$n_{Cl^-}Q^*{}_{Cl^-} - n_{K^+}Q^*{}_{K^+}.$$

disparaît et le potentiel en solution HCl, 0,1 N devient simplement égal à : $\delta V_2 - \delta V_1$.

La correction de température consiste donc à ajouter aux valeurs expérimentales du potentiel la différence : $\delta V_1 - \delta V_2$, correspondant à la température choisie.

Nous donnons ci-après la valeur totale de la correction (chute ohmique comprise) à ajouter aux valeurs expérimentales de V_0 :

Température	0	45° C	35° C
V total	25° C	$3{,}1 + 149\ I_{35} - 184\ I_{25}$	$6{,}4 + 124\ I_{45} - 184\ I_{25}$

Ces corrections sont de l'ordre de 3 à 4 millivolts pour 10°, ce qui n'est pas du tout négligeable par rapport aux variations expérimentales qui ne dépassent pas en général 10 à 15 millivolts pour 10° dans le cas des azobenzènes.

Dans le cas d'un pont comportant une jonction liquide, nous avons utilisé la chaîne suivante :

$$\mathrm{Calomel}_{\,25°}|\mathrm{HCl}\ 0{,}1\ \mathrm{N}|_{25°+\Delta T}\mathrm{HCl}\ 1\ \mathrm{N}|\ \mathrm{Pt}.$$

La correction se trouve simplifiée par l'absence de chute ohmique mais la jonction liquide isotherme :

$$\mathrm{HCl}\ 0{,}1\ \mathrm{N}|\mathrm{HCl}\ 1\ \mathrm{N},$$

introduit un coefficient de température qui peut approximativement être calculé à l'aide de la formule

de Henderson, appliquée au cas de cette jonction (I[2]) :

$$E_L = (2n_{H^+} - 1) \frac{RT}{F} \operatorname{Log}_e \frac{f_1}{0{,}1\, f_{0,1}},$$

où f_1 et $f_{0,1}$ sont les coefficients moyens d'activité de HCl de part et d'autre de la jonction. Dans ce cas, la solution la plus concentrée prend un potentiel positif par rapport à l'autre branche de la jonction. Calculons approximativement le coefficient de température de cette jonction :

$$-\frac{\partial E_L}{\partial T} = -2 \frac{RT}{F} \frac{\partial n_{H^+}}{\partial T} \cdot \operatorname{Log}_e \frac{f_1}{0{,}1\, f_{0,1}} + (2n_{H^+} - 1) \frac{R}{F} \operatorname{Log}_e \frac{f_1}{0{,}1\, f_{0,1}} + \frac{RT}{F} (2n_{H^+} - 1) \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \operatorname{Log} \frac{f_1}{f_{0.1}} \right\}.$$

Le coefficient de température de n_{H^+} est d'environ 10^{-3}, ce qui donne comme valeur du premier terme : $+ 0{,}12$ millivolt/degré. A condition de prendre : $n_{H^+} = 0{,}8$, on trouve encore la même valeur pour le second terme : $+ 0{,}12$ mV/°. Quant au troisième terme, il peut être calculé approximativement en dérivant la formule de Debye (H[2]) qui donne le coefficient d'activité :

$$-\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \operatorname{Log}_e \frac{f_1}{f_{0.1}} \right\} = \frac{1}{\nu} \sum \nu_j z_j^2 \cdot \frac{2{,}457 \cdot 10^{14}}{R} \cdot \frac{3}{2} \cdot D^{-\frac{3}{2}} T^{-\frac{3}{2}} \left\{ 1 + T \frac{\partial D}{\partial T} \right\} \cdot \left\{ \sqrt{\mu_1} - \sqrt{\mu_2} \right\};$$

les ν_j représentent les valences, D la constante diélectrique, μ_1 et μ_2 les forces ioniques. On trouvera dans Harned et Owen (H[2]) la valeur de D pour un mélange eau/alcool à 50 %. A 25°,

$$D = 50, \quad T \frac{\partial D}{\partial T} \sim -1{,}4,$$

μ_1 et μ_2 sont respectivement égaux à 2 et 0,2. D'où la valeur du troisième terme : $\sim 0{,}1$ mV/°. Le coefficient de température $\frac{\partial E_L}{\partial T}$ est approximativement égal à $+ 0{,}15$ mV/°. Pour tenir compte de cet effet, il suffira de déduire des résultats expérimentaux environ 1,5 mV à 35° et 3 mV à 45°.

On peut naturellement imaginer une jonction liquide plus compliquée et il n'est pas nécessaire, dans ce cas, de conserver le pont rempli de solution chlorhydrique 0,1 N. On utilise un pont de solution de KCl 0,1 N, qui, dans notre hypothèse, ne présente pas de potentiel de thermodiffusion, et on le raccorde, à l'intérieur de l'étuve à température variable, à une solution tampon quelconque. On peut encore, par application de la formule de Henderson, avoir une valeur approchée du coefficient de température de la jonction liquide.

3. *Remarques sur certaines causes d'erreurs aberrantes.*

a) *Erreurs provenant de la déformation de l'électrode de mercure.* — Sur un ménisque de mercure, la densité de courant est loin d'être uniforme. Le dégagement d'hydrogène, tel que nous l'avons constaté au cours d'expériences de surtension en milieu borique, se produit, au début, sur les flancs du ménisque, dans les régions à courbure maxima. Nous avons même constaté, ainsi que Dodero (D[14]), un dégagement abondant à l'interface mercure-verre, au-dessous de la ligne de raccordement du ménisque au verre, dans une zone de quelques millimètres de hauteur, mouillée par la solution. Dodero a émis quelques hypothèses pour expliquer ce dégagement d'hydrogène en des points où la densité de courant est certainement très faible.

b) *Erreurs dues aux phénomènes superficiels.* — Nous passons rapidement en revue les différentes causes d'erreurs qui tiennent à l'utilisation d'électrodes métalliques en solution.

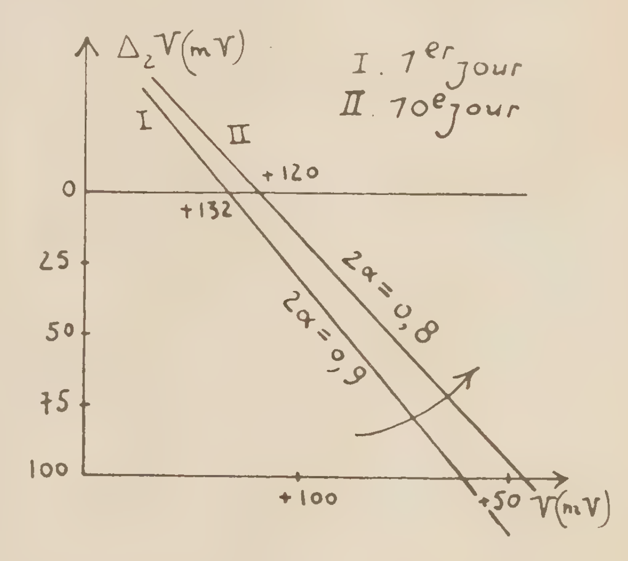
Influence de l'oxygène dissous. — Nous avons contrôlé que la solution tampon seule, soumise préalablement à une désoxygénation par passage d'azote, ne provoque aucune dépolarisation de l'électrode, même pour des intensités 20 ou 30 fois plus faibles que celles utilisées au cours des expériences réalisées avec des solutions complètes. Au moment de la fermeture du circuit d'alimentation, le potentiel évolue très rapidement et se fixe en quelques secondes à sa valeur définitive. Par contre, une solution non traitée et, *a fortiori*, une solution oxygénée par passage d'oxygène, présente de véritables paliers de dépolarisation qui peuvent se continuer indéfiniment, même à des intensités beaucoup plus élevées. Il est donc indispensable de désoxygéner préalablement la solution.

Influence du traitement de surface. — Les électrodes de platine sont communément nettoyées dans l'acide nitrique ou le mélange sulfochromique concentré. Avec de semblables électrodes, J. A. V. Butler (B[11]), a montré qu'en solution acide la polarisation ne se produit pas instantanément et qu'il doit passer une quantité d'électricité, de l'ordre de 10^{-3} Coulomb, avant que la stabilité soit atteinte. Cette quantité est trop faible pour influer sur la marche du phénomène que nous étudions. Par contre, le traitement de l'électrode affecte d'une manière sensible la valeur absolue du potentiel mesuré. Comme Reilley (R[2]), nous avons constaté une translation des courbes potentiel-temps, pour

divers traitements de surface, en comprenant sous ce titre les polarisations anodiques et cathodiques élevées. La dispersion des valeurs atteint 20 mV. Ce phénomène est particulièrement embarrassant lorsqu'on a besoin de comparer les valeurs absolues du potentiel V_0. Il est alors préférable d'effectuer toute la série des mesures utiles sur la même électrode, à condition toutefois d'expérimenter rapidement car nous verrons plus loin que l'électrode, mise en contact avec la solution, ne cesse d'évoluer. Les électrodes solides, traitées thermiquement suivant le procédé indiqué par Bockris, sont peut-être préférables quant à la préparation elle-même, mais ne semblent pas représenter une meilleure reproductibilité.

Evolution des électrodes en solution. — Nous abordons ici un des plus embarrassants problèmes de l'expérimentation électrochimique : à savoir l'évolution continue d'une électrode mise en solution. Cette évolution implique nécessairement un changement de nature ou de structure de la surface de l'électrode.

De longues séries d'expériences, effectuées sur des électrodes traitées par l'acide nitrique ou le mélange sulfochromique, ont permis de faire les constatations suivantes : chaque expérience se trouve directement influencée par celle qui l'a précédée. Cet effet est particulièrement apparent lorsque l'on considère une série d'expériences effectuées à intervalles rapprochées; on assiste alors, à partir de la seconde expérience, à une diminution des valeurs des coefficients de transfert et à un déplacement du potentiel V_0 dans le sens où l'électrode se trouve elle-même polarisée. Ainsi, pour l'azobenzène, le coefficient varie de 0,90 à 0,75 entre la première et la dixième expérience. Cet effet d'hystérésis ne peut être dû qu'à une modification de structure de l'électrode pendant la période de polarisation : formation d'une couche adsorbée de gaz ou poison catalytique requérant une certaine polarisation de l'électrode. Un tel effet d'hystérésis semble se dissiper assez rapidement. Peut être subsiste-t-il une faible altération permanente. mais il est difficile de la distinguer de l'altération lente, altération séculaire par rapport à l'hystérésis, qui se manifeste sur l'électrode au repos. Nous donnons ci-dessous l'une de ces séries d'expériences exécutées sur une solution d'azobenzène à intervalles de temps constants et assez larges pour que l'effet d'hystérésis s'amortisse. On constate toujours une diminution des valeurs de α et un déplacement uniforme de V_0. Contrairement à l'hystérésis, cet effet ne paraît nullement s'amortir et procède à vitesse lente. Pour montrer l'indépendance de ces deux effets, il nous suffit d'ailleurs de faire la remarque suivante : les variations de α et de V_0, constatées entre deux expériences, augmentent à peu près uniformément avec l'intervalle de temps que les sépare. Une telle relation prouve, à la fois, qu'il existe une variation séculaire et que l'effet d'hystérésis s'amortit assez vite. Remarquons encore que ce « vieillissement » de l'électrode ne



semble pas complètement interrompu par un nouveau nettoyage, ce qui a aussi été constaté par Butler (B[11]) pour des électrodes de rhodium et de palladium. En conclusion, l'évolution d'une électrode en solution se présente comme la superposition de deux phénomènes : une altération lente et uniforme à laquelle se superposent, durant les périodes de polarisation, des altérations plus importantes mais non persistantes et qui se résorbent assez rapidement durant les périodes de repos de l'électrode. Ces conclusions nous suggèrent une technique d'utilisation des électrodes pour éviter ces effets d'activation, et réaliser la meilleure reproductibilité possible. En utilisant une électrode fraîche à chaque expérience, on s'affranchit de l'effet de « vieillissement » au contact de la solution, mais on risque un manque de reproductibilité dû à la préparation elle-même. Nous avons appliqué cette technique dans le cas des électrodes de mercure et des électrodes solides amovibles. La reproductibilité est assez faible et insuffisante dans le cas où l'on cherche une variation des paramètres α et V_0 dûe à une légère variation de température ou de structure. Il ne subsiste alors qu'une seule solution : effectuer la série d'expériences sur une même électrode, à intervalles de temps assez éloignés pour qu'une expérience ne soit pas affectée par la précédente. Il conviendra aussi, en se reportant à une solution standard, de vérifier de temps à autre que l'évolution séculaire est négligeable, et même effectuer une correction en considérant l'évolution de l'état standard à intervalles

réguliers. Une telle méthode est utilisée pour la mesure de l'énergie d'activation de l'azobenzène et l'étude de l'influence de la structure sur la constante de vitesse.

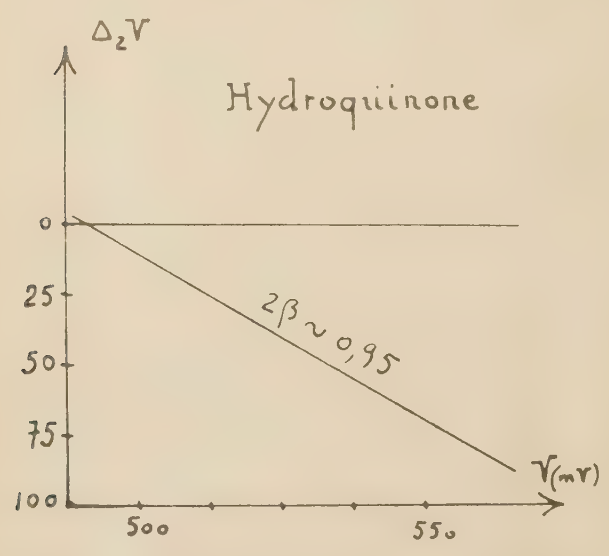
D. — Les résultats.

1. *Cinétique électrochimique et coefficients de transfert.*

Nos résultats sont groupés en deux paragraphes conformément au plan que nous nous sommes tracé. Dans ce premier paragraphe, nous groupons les résultats relatifs à la cinétique des diverses réactions considérées et aux valeurs numériques des paramètres.

a) *Systèmes ioniques réversibles: Oxydation de* Fe^{2+}, *réduction de* Ce^{4+} *et* Fe^{3+}. — Comme il était facile de le prévoir, nous avons trouvé ces systèmes parfaitement réversibles. Seule, l'hypothèse de réduction directe réversible leur est applicable. Les courbes ($V - \Delta_1 V$) sont des droites parfaites dont la pente nous donne directement le nombre d'équivalents mis en jeu au cours de la réaction électrochimique, c'est-à-dire 1 dans tous ces cas.

b) *Quinone et hydroquinone.* — Avec le système quinone-hydroquinone, nous sommes encore en présence d'un système réversible, soigneusement étudié par Rosenthal (R[3]), Lewartovicz (L[4]) et Vetter (V[1]). Pourtant, le courant d'échange, mesuré par ces deux derniers auteurs, est beaucoup plus faible que pour les systèmes ioniques et l'on peut espérer



pouvoir traiter ce système par la méthode à courant constant. Effectivement, l'oxydation de l'hydroquinone et la réduction de la quinone en milieu acide, sur électrode de platine, obéissent bien aux formules établies pour les systèmes irréversibles. Par contre, les formules de réaction indirecte ne conviennent manifestement pas et les points obtenus par cette méthode se disposent d'une façon absolument quelconque. Les valeurs obtenues pour les coefficients de transfert sont comprises entre 0,90 et 0,95 pour $n\beta$ (oxydation de l'hydroquinone) et 0,80 et 0,85 pour $n\alpha$ (réduction de la quinone) (*). Ces valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues par Lewartovicz et Vetter.

Cette concordance des résultats donnés par la méthode classique et par celle que nous proposons est une excellente justification de cette dernière. Nous pouvons dès lors l'utiliser pour l'étude de cas impossibles à traiter par la méthode classique.

c) *Azobenzène.* — α) *La cinétique. Influence du* pH. — Dans tous les cas considérés, à des pH variables (pH = 1; 3,5; 12), nous avons toujours trouvé un mécanisme de réduction directe, peu réversible. Cela peut paraître en opposition avec les résultats obtenus par différents auteurs sur la réversibilité du système azo-hydrazobenzène (B[1], C[4], C[5]). Très récemment encore, Wawzonek (W[8]) semble avoir montré d'une façon indéniable sa réversibilité dans une zone de pH comprise entre deux et six. Sans même tenir compte du fait que nous travaillons généralement en dehors de cette zone de pH, précisons qu'un tel équilibre ne définit pas nécessairement un comportement réversible lorsque le système est mis sous tension. Personnellement, nous n'avons jamais pu obtenir de potentiel d'équilibre, ni de courbes de surtension reproductibles pour le système azobenzène-hydrazobenzène, et cela aussi bien en milieu acide qu'en milieu à pH = 12 où l'isomérisation de l'hydrazobenzène en benzidine ne se produit pourtant pas. Il nous faut constater que, dans les conditions indiquées, le système azo-hydrazobenzène se comporte comme un système assez peu réversible pour que la théorie des processus irréversibles puisse lui être appliquée avec précision. Quant au nombre d'électrons mis en jeu dans la réduction, nous le trouvons toujours égal à 2, que ce soit à pH = 1 et 12, sur électrode de platine, ou à pH = 3,5 sur électrode de mercure. La majorité des auteurs (K[4], H[7], C[4], C[7], P[6]), qui ont étudié ce système, soit à l'équilibre, soit par polarographie, sont d'accord sur ce sujet; pourtant, Hillson et Birnbaum, pour des raisons qui n'apparaissent pas clairement, suggèrent, pour la réduction de l'azobenzène, un mécanisme en deux stades avec apparition d'un radical libre intermédiaire:

$$\varphi\,\mathrm{NH} - \mathrm{N}\varphi.$$
$$|$$

(*) Si n = 2, on remarque que: $\alpha + \beta \sim 0{,}85 \neq 1$.

Cette question de l'influence du pH dans le cas de l'azobenzène semble d'ailleurs extrêmement confuse et, ainsi, VOLPI (V[2]) a trouvé qu'en milieu acide le potentiel de réduction ne dépend pas du pH et qu'il apparaît deux vagues, correspondant à deux réductions monoélectroniques successives, alors que les travaux de PRÉVOST et SOUCHAY (P[6]) ont montré que, dans cette même zone, le processus de réduction correspond toujours à deux électrons. C'est aussi à cette dernière conclusion que nous arrivons.

La variation du potentiel de décharge en fonction du pH peut encore nous renseigner sur la cinétique de la réaction chimique qui contrôle le processus électrochimique. Nous avons vu précédemment que le potentiel V_0, extrapolé au temps O, est de la forme :

$$V_0 = h + \frac{60}{\nu\alpha} \text{Log}_{10} K_1^0 = h' - \frac{60}{\nu\alpha} x.\text{pH},$$

où h et h' sont des constantes et x le nombre de protons qui interviennent dans l'équilibre ionique :

$$ox + xH^+ \rightleftharpoons oxH^+_x.$$

Or, les variations expérimentales constatées montrent que : $x \neq 1$, ce qui indiquerait une cinétique de réduction assez comparable à celle envisagée par INGOLD et BURTON d'une façon très générale :

1) $\varphi N = N\varphi + H^+ \rightleftharpoons (\varphi N = N\varphi.H)^+$
2) $(\varphi NH = N\varphi)^+ + 2e^- \rightleftharpoons (\varphi NH - N\varphi)^-$;
3) $(\varphi NH - N\varphi)^- + H^+ \rightarrow \varphi NH - NH\varphi$.

L'équilibre (I) est d'ailleurs en parfait accord avec les résultats obtenus par I. M. KLOTZ et ses collaborateurs (K[6]) sur les pK de différents azobenzènes parasubstitués. Nous croyons donc pouvoir adopter un tel schéma qui rend compte à la fois du nombre d'électrons mis en jeu et de l'effet de pH.

β) *Valeurs caractéristiques. — Variation de 2α en fonction du* pH. — En milieu chlorhydrique normal, sur électrode de platine, la valeur de 2α a pu être déterminée, par notre méthode de convergence, avec une très bonne précision. Elle se trouve comprise entre 0,93 et 1. Aux pH supérieurs, la mesure est moins aisée car le palier de dépolarisation de l'azobenzène, sur platine, commence d'empiéter sur celui de l'hydrogène. Sur électrode de mercure, la valeur obtenue pour pH = 3,5 est égale à 1, avec une marge d'erreur peut-être un peu plus élevée, car la méthode de convergence n'est pas applicable dans le cas d'une électrode liquide. Par contre, en milieu potassique normal, à pH = 12, la mesure sur platine peut être effectuée avec une meilleure précision : dans ces conditions, la valeur de 2α est un peu plus faible qu'en milieu acide et tombe à 0,70-0,80. Le fait d'une telle diminution n'est pas explicable par une variation de structure de l'azobenzène qui ne semble pas susceptible de s'isomériser aussi facilement que certains de ses dérivés parasubstitués.

Evaluation de l'énergie d'activation de l'azobenzène en milieu acide. — Rappelons que la constante de vitesse apparente K^0_1 est liée au potentiel V_0 (en mV) par la relation :

$$\text{Log}_{10} K_1^0 = -\frac{\nu\alpha V_0}{60} - \text{Log}_{10} \frac{ox_0}{i} = \text{Cste} + \frac{W}{RT}$$

où W, énergie d'activation apparente, est en réalité la somme de l'énergie de transfert électronique et de l'énergie d'activation de la réaction chimique : $ox + H^+ \rightleftharpoons oxH^+$.

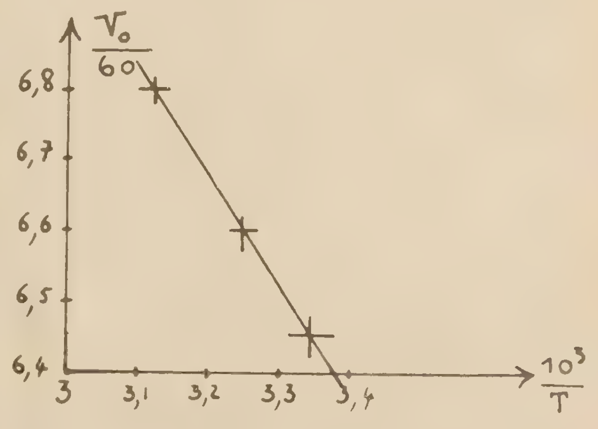
Cette double origine lui enlève certainement un peu de son intérêt. Nous donnons ci-dessous le tableau des valeurs V_0 à 3 températures, rapportées à l'hydrogène et corrigées des effets thermoélectriques :

Température	25° C	35° C	45° C
V_0(hydrogène)	+ 386	+ 397	+ 408

Prenons $\nu\alpha = 1$ (valeur en milieu acide) et portons sur un diagramme les valeurs de : $\frac{V_0}{60}$, en fonction de $\frac{1}{T}$. Les points sont alignés et la droite présente une pente : $\frac{W}{R} = 2{,}2.10^3$ ce qui correspond à

$$W = 3{,}4 \text{ KCal.}$$

Ce chiffre est relativement faible par rapport aux énergies trouvées par LEWARTOVICZ (L[6]) pour la



quinone. Les résultats sont difficilement comparables, mais on peut néanmoins penser que le système azohydrazobenzène présente une irréversibilité du même ordre que le système quinone-hydroquinone, à la limite d'application de notre théorie des effets complètement irréversibles.

L'impossibilité d'appliquer la méthode classique

dans le cas de l'azobenzène serait donc dû plutôt à l'instabilité chimique du système azo-hydrazo qu'à l'irréversibilité du stade électrochimique. Quoi qu'il en soit, notre méthode profite de toutes les causes d'irréversibilité globale, qu'elles soient d'origine chimique ou électrochimique, qui interdisent l'établissement d'un potentiel d'équilibre.

d) *Hydrazobenzène.* — L'hydrazobenzène est beaucoup moins maniable que son produit d'oxydation Il est instable en milieu acide, ce qui interdit les expériences dans ce domaine, et, d'une façon générale, très facilement oxydable à l'air. Les seules expériences faites sur ce corps, à pH = 12, fournissent des valeurs de 2β assez dispersées, groupées autour de 0,6-0,7. Cette simple approximation nous permet déjà de constater que, comme pour la quinone, la somme $(\alpha + \beta)$ n'est pas égale à 1. Si nous voulons suivre un raisonnement analogue à celui de VETTER pour la quinone (V[1]), il est possible que cette divergence s'explique comme étant l'indice d'une réduction en deux stades monoélectroniques. Mais d'autre part, les résultats obtenus en régime évolutif, permettent d'affirmer que la fixation du second électron ne contrôle pas le phénomène global; la première étape doit donc donner un ion ou un radical fortement instable, ce qui est peut-être en contradiction avec les hypothèses de VETTER.

e) *Azobenzènes substitués en position para.* — La série des substances utilisées se déduit de l'azobenzène par mono-substitution, en position para des groupements fonctionnels suivants : OH, NH_2, $N(CH_3)_2$, SO_3H, CO_2H, COCl. L'étude de cette série soulève des questions de structure que nous réservons pour le dernier paragraphe. En ce qui concerne les valeurs de α et la cinétique de la réduction, seuls les trois derniers dérivés se comportent comme l'azobenzène lui-même. L'examen des temps de transition permet de penser que ces trois corps sont réduits suivant un processus direct, identique à la réduction de l'azobenzène. Les formes hydrazo sont stables et les valeurs trouvées pour les coefficients de transfert sont peu différentes de la valeur $(2\alpha \neq 1)$ de l'azobenzène. Les trois premiers dérivés (OH, NH_2, $N(CH_3)_2$), par contre, présentent une cinétique beaucoup moins simple. Nous savons, par CONANT (C[5]) et C. COSTA (C[9]) que la réduction de l'hydroxy. et de l'aminoazobenzène ne s'arrête pas au stade hydrazo : il y a ensuite réduction des quinone-imines produites par dégradation de l'hydrazobenzène, et cette réaction à deux électrons se superpose au processus primordial. Il est donc impossible, dans ces cas, d'appliquer nos hypothèses cinétiques.

f) *Réduction des benzophénones sur électrodes de mercure.* — Nous n'avons pas cherché à faire une étude systématique de ces corps, mais à appliquer notre méthode aux cas de réductions franchement irréversibles que nous n'avons pas encore rencontrées. C'est pour cette raison que, conformément aux résultats polarographiques de KOLTHOFF (K[4]), WINKEL et PROSKE (W[6]), PASTERNAK (P[1]), DAY (D[1]) et PRÉVOST (P[6]), nous avons effectué toutes nos mesures à pH = 10, pH auquel nous sommes assurés d'avoir une réduction par deux électrons. Dans un tel milieu, nous trouvons toujours un mécanisme de réduction directe, que ce soit pour la benzophénone ou pour ses deux dérivés méthylés : phénylmésithylcétone et dimésithylcétone. Comme le suggère PASTERNAK, la cinétique de réduction à un tel PH doit se réduire au transfert des deux électrons, l'ion négatif formé étant stable en solution basique. Comme pour l'azobenzène, les résultats nous indiquent clairement — c'est la condition même de leur validité — que la fixation du second électron n'intervient nullement pour contrôler la vitesse globale de la réduction. S'il apparaît comme stade intermédiaire dans le processus de réduction, l'ion

$$\left[C_6H_5 - \dot{C} - C_6H_5 \atop {\quad | \atop |\underline{O}|} \right]^-$$

doit donc être réduit instantanément après sa formation pour donner l'ion définitif

$$\left[C_6H_5 - \bar{C} - C_6H_5 \atop {\quad | \atop |\underline{O}|} \right]$$

ce qui évite en particulier sa dimérisation lente en pinacol

$$\left[(C_6H_5)_2 - \underset{O}{\underset{|}{C}} \quad \underset{O}{\underset{|}{C}} - (C_6H_5) \right]$$

En milieu acide, par contre, le radical

$$C_6H_5 - \underset{OH}{\underset{|}{\dot{C}}} - C_6H_5$$

présente une certaine stabilité, ce qui explique l'impossibilité d'obtenir, à pH faible, des résultats conformes à notre théorie et aussi l'apparition d'une certaine quantité de benzopinacol et de son produit de déshydratation, la benzopinacolone. Quant au nombre de transfert 2α, sa valeur est trouvée peu différente de 1-1,1. Un tel résultat nous assure de la validité de l'hypothèse de réduction directe dont le domaine d'application se trouve ainsi étendu à des substances aussi peu réductibles que les cétones aromatiques.

g) *Exemple d'une réduction n'obéissant pas au schéma théorique :* CrO_4K_2. — Nous avons déjà ren-

contré diverses substances qui, dans des conditions déterminées de pH, n'obéissaient pas au schéma réactionnel théorique, à cause de réactions chimiques secondaires ou du fait d'une réduction en plusieurs stades. C'est à ce dernier groupe que semble appartenir le chromate étudié. Les courbes ($V - t$), obtenues sur mercure à pH = 3,5, n'ont pas de temps de transition net et présentent des oscillations qui peuvent provenir de la superposition de plusieurs réactions simultanées [voir Vagramian (V[3]) et Levine (L[6])].

2. *Influence de la structure sur la constante de vitesse de la réduction dans une série d'azobenzènes substitués.*

Dans le paragraphe précédent, nous avons essayé de montrer que l'application de la théorie de la réduction directe s'étend à un vaste domaine chimique. Assuré de la validité de cette méthode, nous l'avons appliquée à l'étude de l'influence de la structure sur les paramètres électrochimiques, ce qui peut encore être considéré comme une tentative d'extrapolation à partir des résultats individuels ou locaux obtenus précédemment.

a) *Théorie.* — La variation d'énergie libre d'activation ΔF qui figure, d'après Eyring (G[6]), dans l'expression de la constante apparente (K_1^0) est une fonction des paramètres de structure qui définissent les réactifs. D'un point de vue plus purement électrochimique, nous pouvons mieux analyser cette influence en considérant certains travaux théoriques sur le mécanisme intime du transfert d'électrons : voir Weiss (W[7]) et Petrocelli (P[8]); il apparaît en particulier, que l'énergie d'activation supplémentaire, dûe à la présence d'un champ électrique, n'est de la forme : $\nu e \Delta V$, qu'à la condition de négliger les effets de polarisation permanente qui font intervenir la structure de la molécule. On peut donc s'attendre à la fois à une variation de la constante K_1^0 et du coefficient α en fonction des paramètres de structure. En ce qui concerne α, nous avons pu constater précédemment que l'effet de structure est faible; il présente d'ailleurs peu d'intérêt car il semble difficile de le rattacher à un ensemble théorique ou phénoménologique connu. Par contre, la variation de K_1^0 est directement interprétable par les théories de la chimie ondulatoire. Il faut d'ailleurs reconnaître que de telles méthodes sont difficilement applicables et, actuellement, l'utilisation des lois semi-empiriques, comme celle de Hammet (H[3]), est encore la seule solution pratique; remarquons d'ailleurs que cette loi n'est pas dénuée de toute base théorique et repose sur une approximation qui conduit à négliger la variation de l'énergie cinétique d'activation lorsque l'on passe d'une structure à une autre peu différente, dans une série aromatique et pour un type défini de réaction (G[5]). En particulier, nous pouvons espérer que la loi de Hammet : $\log k = \rho\sigma + \log k_0$ (où σ est un paramètre de structure) s'applique à la constante de vitesse globale de la réduction des azobenzènes de notre série. Rappelons que la constante K_1^0 est égale au produit d'une constante de vitesse de dissociation ionique et d'une constante de vitesse de réduction électrochimique. La loi de Hammet, s'appliquant à chaque réaction séparément, doit aussi s'appliquer à la réaction globale résultant de leur addition. Si nous reprenons la formule III (F[6]) :

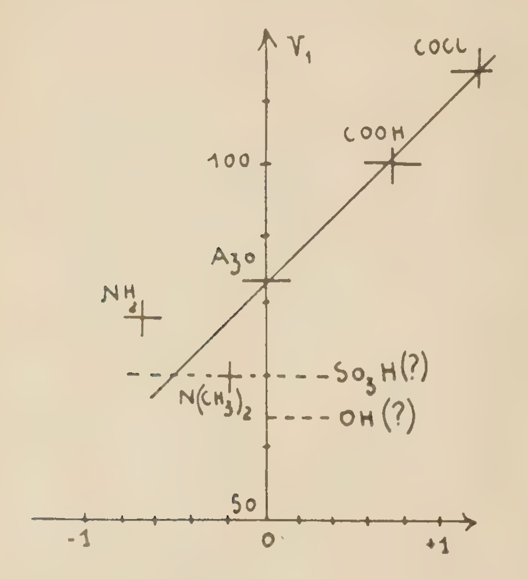
$$V = \frac{2{,}3\,RT}{\nu\alpha F}\left\{ \mathrm{Log}_{10}\frac{ox_0}{i} + \mathrm{Log}_{10} K_1^0 + \mathrm{Log}_{10}\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right)\right\},$$

nous remarquons que, pour α, ox_0, i, τ et t constants : $V = A + B \log_{10} K_1^0$; la valeur de $\log_{10} K_1^0$ est, à une constante près, égale à la valeur du potentiel V, mesuré dans les mêmes conditions électrochimiques et au même instant dans toute la série d'azobenzènes considérée. Nous préférons utiliser cette méthode qu'extrapoler la courbe ($\Delta_2 V - V$) au temps 0; elle évite de suivre l'évolution complète, en fonction du temps, du potentiel, ce qui n'est d'ailleurs pas possible dans le cas des amino- et hydroxyazobenzènes pour lesquels des réactions secondaires se produisent; nous admettrons seulement, pour ces substances, que la réduction, en début d'électrolyse, est contrôlée uniquement par le processus de réduction à deux électrons, la réduction secondaire n'apparaissant qu'à un potentiel plus élevé. Pour cette raison, toutes les mesures sont faites une minute après la fermeture du circuit, ce qui nous écarte relativement peu de la valeur V_0 véritablement caractéristique de la réduction diélectronique.

b) *Résultats.* — On retrouve des essais analogues chez des auteurs assez anciens [Shikata (S[3]) et Connant (C[5], C[6])], et actuellement, les tentatives se multiplient, utilisant pour la plupart des résultats polarographiques (C[2], L[7], P[6]). Parallèlement, des études théoriques (C[8]) ou spectrographiques (B[2]) des azobenzènes annoncent une variation assez faible des niveaux d'énergie électroniques de ces corps en fonction de la substitution. Nos résultats, obtenus avec des solutions acides (HCl, 1 N) d'azobenzènes, pour des concentrations de $3 \cdot 10^{-3}$ N et une densité de courant $i = 55\ \mu A/cm^2$, sont groupés dans le tableau suivant où la nature du groupe substituant est indiqué dans la première ligne :

Groupes.....	Azo	OH	NH_2	$N(CH_3)_2$	SO_3H	COCl	COOH
$V_1(t = 1\ mn)$.	83	64	79	70	70	115	100

Les tables de HAMMET (H3) ne nous donnent malheureusement les valeurs de σ que pour quelques substituants : NH_2, $N(CH_3)_2$, COOH, COCl. Le diagramme ci-contre, pour incomplet qu'il soit,



nous permet toutefois de remarquer que les dérivés à substituants acides : COOH, COCl, SO_3H, s'alignent assez bien avec l'azobenzène, encore que nous n'ayons pas de valeur exacte pour SO_3H. Quant aux dérivés hydroxylé et aminé, pour lesquels σ est négatif, ils se disposent de façon quelconque et, sans doute, faut-il rapprocher ce fait de leur isomérisation quinoïde en milieu acide : il n'y a en effet aucune raison pour qu'une réduction effectuée sur une structure quinoïde présente la même valeur de ρ qu'une réduction sur une structure benzénoïde, comme l'azobenzène et les dérivés acides.

Notre but n'étant pas d'obtenir systématiquement des résultats, mais de donner une méthode d'étude des réactions irréversibles, d'en dégager le domaine d'application et d'en montrer les limites, nous n'avons pas cru devoir reprendre cette étude dans de meilleures conditions chimiques, car, tels qu'ils apparaissent, ces derniers résultats nous indiquent d'une façon excellente à la fois la portée de la théorie (dans un certain domaine réactionnel et structural) et les conditions restrictives (de nature chimique et analytique) qu'elle impose nécessairement dans l'expérimentation.

Conclusion.

Devant l'impuissance des méthodes classiques, nous avons entrepris, dans cette étude, de rechercher une méthode qui permette de distinguer une cinétique de réduction ou d'oxydation électrochimique directe d'une cinétique indirecte s'effectuant par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène dégagés à l'électrode.

En spécifiant certaines conditions théoriques, de caractère physique (champ plan, diffusion pure) ou chimique (nécessité d'une réaction électrochimique simple, en un seul stade), nous sommes arrivés à deux sortes de relations qui présentent des différences formelles assez accentuées pour qu'on soit sûr qu'aucune confusion n'est possible dans leur application. Muni de ces formules, nous avons abordé le domaine des réactions irréversibles et nous nous sommes assurés d'abord de leur validité physique en contrôlant certaines réactions de caractère déjà connu. Nous avons exploré ensuite certains groupes de systèmes typiquement irréversibles et obtenu la valeur des coefficients de transfert et l'allure des cinétiques de réduction correspondantes, ce qui ne pouvait être fait par les méthodes classiques, par défaut de réversibilité, ni par polarographie, par absence de théorie cohérente.

Nous avons montré que, dans le champ de notre étude, toutes les réductions et oxydations se font par voie directe, mais qu'il existe en général des équilibres ioniques entre les formes réellement introduites en solution et celles qui réagissent à l'électrode. Toute cette partie présente un caractère démonstratif qui est celui d'un essai de généralisation théorique plutôt que d'une étude expérimentale systématique d'un groupe déterminé de corps. Notre but a été de donner une méthode d'étude et d'en montrer la vaste application dans le domaine de la cinétique électrochimique.

Enfin, nous avons esquissé rapidement le problème des relations entre chimie structurale et cinétique électrochimique et de l'introduction des paramètres de structure comme facteurs de généralisation dans la systématique des réductions électrochimiques.

BIBLIOGRAPHIE

(A2) L.I. ANTROPOV. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1951, **25**, 409.

(B1) E. BIILMANN et J.H. BLOM. — *J. Chem. Soc.*, 1924, CXXV, 1 719.

(B2) P.P. BIRNBAUM, J.H. LINDFORD. et *D.W.G. STYLE*, *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 735.

(B11) J.A.V. BUTLE. — *Electrochemical phenomena at interfaces*, Methuen London, 1951, p. 204.

(C1) W.N. CARSON. — *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 1 565.

(C2) Cl. CALZOLARI. — *La Ricerca Scientif. an.*, 1954, **24**, 7.

(C4) Ch. R. CASTOR et J.H. SAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6, 1 427.

(C5) J.B. CONANT et M.F. PRATT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2 468.

(C6) J.B. Conant. — *Chem. Rev.*, 1927, III, 1.
(C7) G. Costa. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1953, **83**, 875.
(C8) C.A. Coulson et J. Jacobs. — *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1 983.
(C9) G. Costa. — *Ann. Chim.*, 1955, Rome **45**, 387.
(D1) R.A. Day, S.R. Milken et W.D. Shults. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2 741.
(D2) D.D. Deford, J.N. Pitts et C.J. Johns. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 939.
(D3) P. Delahay. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3 497.
(D10) P. Delahay et W. Vielstich. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4 955.
(D14) M. Dodero, C. Deportes et R. Mayond. — CITCE Poitiers, 1954; Butterworths Pub., p. 294.
(F6) G. Feuillade. — *J. Chim. Phys.* 1957, pp. 620 à 632.
(G5) Cl. Guerillot. — *C.R.*, 1956, **242**, 2 565.
(G6) Glasstone, Laidler et Eyring. — *Theory of rate Processes*, Mc Grawhill, 1941, p. 575 et 584.
(H2) H.S. Harned et B.B. Owen. — *Physical chemistry of Electrolytic solutions*, Reinhold Pub., 1950.
(H3) L.P. Hammett. — *Physical Organic Chemistry*, Mc Grawhill, 1940, p. 117, 120, 185, 188 et 194.
(H7) P.J. Millson et P.P. Birnbaum. — *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 478.
(H8) H. Holtan. — *Proc. Konink. Ned. Ak. u. Wet.*, 1954, LVII, 592.
(H11) H. Holtan. — *Kon. Ned. Ak. Wet. Proc. Sect. Sci.*, 1953, LVI, 510.
(H12) H. Holtan. — *Electric Potentials in thermocouples and thermocells*, Thesis, Utrecht, 1953.
(H13) R. Haase. — *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 7, 724.
(I2) Mc Innes. — *Principales of electrochimistry*, Reinhold Pub., 1939, p. 225, 233.
(J1) J. Janz et Taniguchi. — *Chem. Rev.*, 1953, **53**, 397.
(J2) W. Jost. — *Diffusion in solids, liquids, gases*, Akademic Press, 1952.
(K3) V. King. — *J. Electrochem. Soc.*, 1955, **102**, 4, 193.
(K4) Kolthoff et Lingane. — *Polarography*, Intersci. Pub. 1946.
(K5) Kortum et J. O'M. Bockris. — *Textbook of eletrochemistry*, vol. II, p. 447 et 596.
(K6) I.M. Klotz, H.A. Fiess, J.Y. Chenho et M. Mellody. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5 136.
(L4) E. Lewartowicz. — *C.R.*, 1950, **230**, 1 773.
(L6) E. Lewartowicz. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 10, 557.
(L7) N.J. Leonard, H.A. Laitinen et H. Mottus. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 13, 3 300.
L9) A.I. Levine et A.I. Falitcheva. — *Chrome dur*, mars 1956.
(M1) O.H. Muller. — *Chem. Rev.*, 1939, **24**, 95.
(P1) R. Pasternak. — *Helv. Chem. Acta.*, 1948, XXXI, 753.
(P6) Ch. Prevost, P. Souchay et Ch. Malen. — *Bull. Soc. Chim.*, France 1953, p. 78.
(P7) I. Prigogine. — *Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Dunod-Desoer, 1947, p. 62, 124, 128.
(P8) J.V. Petrocelli. — *J. Electrochim. Soc.*, 1951, **98**, 187.
(R1) Ch.N. Reilley, W.D. Cooke et N.H. Furman. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1 030.
(R2) Ch.N. Reilley, G.W. Everett et R.H. Johns. — *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 4, 483.
(R3) R. Rosenthal, A.E. Lorch et L. Hammett. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1 795.
(R4) H. Rubin et F.C. Collins. — *J. Phys. Chim.*, 1954, **58**, 11, 958.
(S1) H.J.S. Sand. — *Phil. Mag.*, 1901, I, 45.
(S2) M.S. Sherill, Ch. B. King et R.C. Spooner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 170.
(S3) M. Shikata et I. Tachi. — *J. Chem. Soc.*, 1932, Japan 53, 834.
(T2) R.C. Turner et C.A. Winckler. — *J. Electrochem. Soc.*, 1952, **99**, 78.
(V1) K.J. Vetter. — *Z. für Electrochem.*, 1952, **58**, 8, 797.
(V2) A. Volpi. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1947, Anno LXXXVII vol. LXXVII, p. 473.
(V3) A.T. Vagramyan et D.N. Usatchev. — *Chrome dur*, fév. 1956.
(W6) A. Winkel et G. Proske. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1938, **71**, 9, 1 785.
(W7) J. Weiss. — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, 222, 1 148, 128.
(W8) S. Wanzoneck et J.D. Fredickson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3 985.

N° 68. — RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE ET COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DES SOLUTIONS MOLYBDIQUES

par L. GUIBÉ et P. SOUCHAY.

[*Laboratoire Chimie PCB IV, Faculté des Sciences de Paris*]

(*Manuscrit reçu le* 28.5.57.)

SOMMAIRE

Etude de la réduction électrochimique de Mo^{VI}, et comportement polarographique des divers degrés de valence de Mo. Les formes de Mo^{V} et Mo^{III} issues de la réduction instantanée sont bien plus réactives que les formes chimiques habituelles ce qui permet d'expliquer la plupart des anomalies observées. Mise en évidence de la valence 4; ses conditions d'existence.

INTRODUCTION

La réduction des solutions de Mo^{VI} en milieu acide, conduit à Mo^{V} puis Mo^{III}; la faible basicité des hydroxydes correspondants justifie l'utilisation d'une forte acidité.

Il faut souligner la rareté de la valence IV, qui n'apparaît avec certitude que lorsqu'elle se trouve stabilisée sous forme de complexes tels que les molybdocyanures, du type $Mo\,(CN)_8{}^{IV-}$, remarquables par leur octocoordinence (1).

Dans les autres cas, il semble bien que ce stade intervienne lors de la réduction, mais sans que les circonstances de sa formation aient été précisées.

Lors de la préparation de solutions de Mo^{III} par électrolyse, certaines anomalies nous ont incité à compléter les observations antérieures aux nôtres, puis à rechercher le mécanisme de réduction de Mo^{VI}; ceci n'a pu être effectué que grâce aux études antérieures entreprises sur le comportement des solutions de Mo^{VI}, Mo^{V}, Mo^{III} (2, 3, 4, 8).

II. — ELECTROLYSE

Elle s'effectue dans une cuve de 500 cm³, au fond de laquelle une couche de mercure sert de cathode; cette dernière, d'une surface de 1,2 dm², est agitée magnétiquement. Le compartiment anodique est limité par un vase de porcelaine poreuse; le liquide anodique a même composition que le liquide cathodique, sauf qu'il ne contient pas de Mo; l'anode est un barreau de graphite de 1,5 cm de diamètre.

La Mo^{VI} à réduire, est à la concentration 0,1 M; le milieu est constitué généralement par du ClH, de normalité variant entre 0,5 et 11 N.

La cuve est fermée par un bouchon muni d'orifices nécessaires à l'arrivée de courant électrique, de gaz inerte, d'électrodes pour mesurer le potentiel Redox, et au passage d'une pipette pour les prises d'essais en cours d'opération, afin de déterminer le degré de réduction (*).

Les mesures de potentiels étaient effectuées, après arrêt du courant d'électrolyse, à l'aide d'un pH mètre Chauvin et Arnoux branché en millivoltmètre et fonctionnant selon la méthode d'opposition; elles sont données par rapport à l'électrode à calomel saturée.

Résultats.

La courbe (fig. 1) donnant le potentiel en fonction du degré de valence présente aux acidités $< 4N$, 2 sauts de potentiel : l'un très net vers le stade pentavalent, avec un décalage assez bien reproductible (correspondant à 0,2 degré d'oxydation environ), le second moins net se situe entre les états tri et tétravalents. Ce dernier saut n'est plus décelable aux fortes acidités.

Un mécanisme de réduction simple : $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$, suivi de $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$ exigerait des sauts de potentiel placés aux stades correspondants. Or, il est évident

(*) La prise d'essai est introduite aussitôt dans une solution d'alun ferrique acidifiée par SO_4H_2; le sel ferreux ainsi formé peut être titré à l'air par MnO_4K. Si le milieu est dilué, ClH ne perturbe pas le dosage. Pour le dosage de l'acidité, voir (3).

que dans l'électrolyse à courant constant (généralement 1 amp/dm² dans le cas présent), le potentiel cathodique est suffisamment élevé pour former

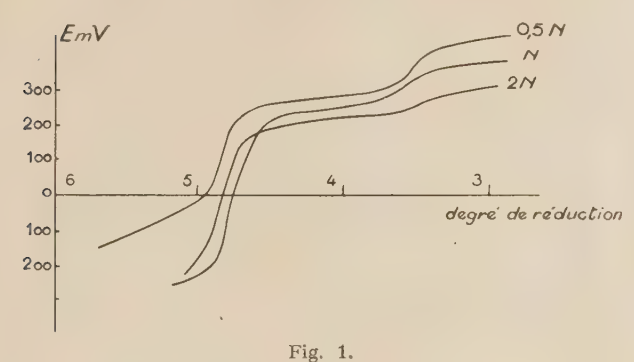


Fig. 1.

du Mo^{III}; celui-ci diffusant dans la masse de la solution, il lui est possible de réagir sur Mo^{VI} pour redonner Mo^{V}.

Il s'ensuit que le 1er saut de potentiel doit avoir lieu lorsque tout Mo^{VI} est disparu, donc lorsque la masse de la solution a atteint le stade Mo^{V}. Le fait qu'il soit reculé conduit à admettre qu'une fois ce stade atteint, il reste encore du Mo^{VI}, ce qui n'est compatible qu'avec la présence simultanée d'un degré de valence inférieur à 5; 2 explications sont possibles :

a) La réaction entre Mo^{III} et Mo^{VI} est lente; en attendant suffisamment longtemps avant de faire la mesure, on devrait se rapprocher de la courbe idéale (équivalence au stade pentavalent) : or il n'en est rien.

b) Outre Mo^{V}, et concurremment à celui-ci, la réaction donne naissance à un autre degré de valence (Mo^{IV}) qui, une fois formé, se révèle stable. Cette explication permet en outre de justifier la position du 2e saut.

L'intervention de Mo^{IV} dans l'électrolyse n'est pas en contradiction avec l'interprétation des vagues polarographiques, qui ne le fait pas apparaître (voir IV). En effet, la polarographie met en évidence les réactions primaires telles que $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$, $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$, mais non les réactions secondaires, si elles sont lentes, alors qu'elles peuvent se poursuivre au delà du voisinage immédiat de l'électrode. C'est le cas des réactions simultanées :

$$2\ Mo^{VI} + Mo^{III} \rightarrow 3\ Mo^{V}$$
$$Mo^{VI} + 2\ Mo^{III} \rightarrow 3\ Mo^{IV}$$

la 1re prédominant quand l'acidité est plus forte.

Elles seront étudiées dans le vase à polarographie, par mélange des solutions de Mo^{VI} et Mo^{III}.

Les décalages de sauts de potentiel indiqués sont rarement mentionnés dans la littérature, quoiqu'apparaissant sur les courbes de certains mémoires [5]. Nous avons vérifié qu'ils se manifestaient même en faisant varier les conditions opératoires (emploi d'une cathode de platine au lieu de mercure, augmentation ou diminution de la densité de courant, ou de la concentration en Mo).

La polarographie nous permettra de préciser le mécanisme de réduction. Jusqu'ici, elle n'était orientée que vers des buts analytiques précis [7]; les premiers essais d'interprétation sont dus à HOLTJE-GEYER [5] et CARRITT [6]. Une étude préalable des degrés de valence inférieure était nécessaire afin d'aider à l'interprétation de la réduction de Mo^{VI}

III. — POLAROGRAPHIE DES DEGRÉS INFÉRIEURS DE VALENCE

A) Molybdène pentavalent.

Mo^{V} dont le mode de préparation a été indiqué antérieurement [3] a été polarographié à la concentration 2.10^{-3} en solutions de ClH dont la normalité variait de 0,1 à 5. Dans tous les cas, on observe une seule vague (fig. 4, courbe 8′) dont la hauteur correspond à 2 Faradays (formation de Mo^{III}). Les potentiels $E_{1/2}$ sont représentés (*fig.* 2) en fonction de

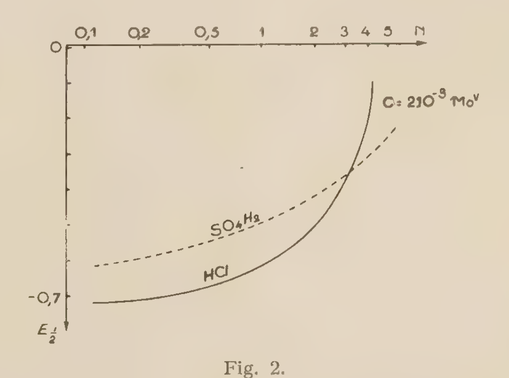


Fig. 2.

la normalité en ClH : l'irréversibilité est certaine, car ils sont bien plus négatifs que ceux mesurés par électrodes d'oxydo-réduction [5, 13]; il est néanmoins remarquable qu'ils se mettent à varier rapidement dans la zone de concentration en ClH où précisément les complexes chlorhydriques de Mo^{V} (3) commencent à apparaître.

— En milieu SO_4H_2, la forme des polarogrammes est la même, mais les $E_{1/2}$ sont différents.

Il est manifeste :

— Qu'aux acidités assez faibles (1 N en SO_4H_2 ou ClH) les espèces ioniques de Mo^{V} sont les mêmes, et

qu'elles n'y sont pas complexées par les ions sulfuriques ou Cl^- (3) .

— Que néanmoins ce sont des complexes chlorhydriques ou sulfuriques qui sont réduits à l'électrode, puisque les $E_{1/2}$ sont différents dans les 2 milieux. Malgré leur faible proportion à l'équilibre, ils se reforment très rapidement à l'électrode au fur et à mesure de leur réduction. Ce comportement est suffisamment fréquent dans le cas des complexes métalliques pour que nous n'y insistions pas.

B) Molybdène trivalent.

Nous avons opéré sur des solutions de Mo^{III} 0,1 M préparées par électrolyse (4) après les avoir diluées dans ClH 0,2 N de façon que la concentration en Mo soit 2.10^{-3}. Remarquons :

a) Qu'en raison de la lenteur des équilibres qui interviennent dans l'état ionique des solutions de Mo^{III} (4), cet état ne change pas, du moins rapidement, ainsi que nous l'avons constaté, du fait des opérations de dilution.

b) Qu'en raison de la vague anodique gênante de Cl^-, il n'était pas souhaitable d'utiliser du ClH plus concentré que 0,2 N pour effectuer le polarogramme.

— Le tableau suivant donne les valeurs de $E_{1/2}$, et les hauteurs (exprimées en Faradays) (*) en fonction de la concentration en HCl du milieu où Mo^{III} a été préparé. Les polarogrammes sont représentés figure 3.

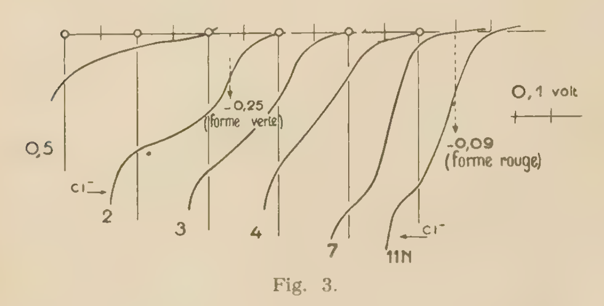


Fig. 3.

ClH	0,5	2	3	4	7	11
$-E_{1/2}$		0,25	0,20	(0,17)	0,11	0,09
Hauteur	0,4	1,40	1,60	1,68	2,11	(1,95)

Ces résultats peuvent s'interpréter à la lumière des conclusions de l'étude spectrophotométrique faite précédemment (4) :

(*) Obtenues par comparaison avec la hauteur de vague de Mo^{v} (2 faradays). Les valeurs entre ( ) ne sont pas rigoureusement exactes.

a) Pour les acidités < 3 N, Mo^{III} (formes verte et brune) n'est pas complexé par les ions Cl^-, alors qu'il l'est pour les acidités supérieures $\left(\text{forme rouge } MoCl_6^{---} \text{ et } Mo\begin{matrix}Cl_5^{--}\\H_2O\end{matrix}\right)$; dans ce dernier cas, il devient plus difficile à oxyder ($E_{1/2}$ de la vague anodique moins négatif). Par contre, alors que la hauteur de la vague anodique, en milieu fortement acide, correspond bien aux 2 Faradays exigés pour le processus $Mo^{III} \rightarrow Mo^{V}$, elle est beaucoup plus faible en milieu peu acide, en particulier dans le domaine (ClH 0,5) où apparaît la forme brune, fortement polymérisée probablement en raison de la très faible constante de diffusion qui en résulte.

b) Entre les domaines de concentration maxima de la forme verte et de la forme rouge, se trouve une région de coexistence de ces 2 formes (3-6 N). On devrait distinguer 2 vagues correspondant à chacune : il n'en est rien, car les $E_{1/2}$ sont trop voisins, et de plus (4) apparaît la forme orange $\left(Mo\begin{matrix}Cl^{5---}\\OH\end{matrix}\right)$, de $E_{1/2}$ vraisemblablement intermédiaire.

IV. — POLAROGRAPHIE DE M_0^{VI}

Alors qu'on pourrait s'attendre à l'existence de 2 vagues, la 1re correspondant au stade $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$ et la 2e (double de la précédente) au stade $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$ les faits observés correspondent rarement à un schéma aussi simple, ce qu'on a expliqué (6) par l'existence de plusieurs formes de Mo^{VI} ou Mo^{V} en équilibre peu mobile, chaque forme se réduisant séparément.

Nous avons constaté l'existence d'un nombre de vagues variant entre 1 et 3; les études antérieures que nous avons effectuées sur l'état ionique de Mo^{VI} et Mo^{V} (2, 3, 8) permettent de contrôler certaines hypothèses avancées jusqu'alors.

A) Milieu chlorhydrique.

A moins de spécification contraire, les solutions sont 10^{-3} en Mo.

Le cas le plus général que nous ayons constaté est celui de la courbe 5 figure 4 où l'on est en présence de 3 vagues notées successivement I, II, III.

I. a un $E_{1/2}$ légèrement plus négatif que celui de l'électrode de référence (de l'ordre de — 0,05); son palier de départ n'est généralement pas net, en raison de la proximité de la vague anodique de Cl^-.

III. a un $E_{1/2}$ correspondant exactement à celui des solutions de Mo^{V} étudiées précédemment : elle est donc bien relative à cette espèce.

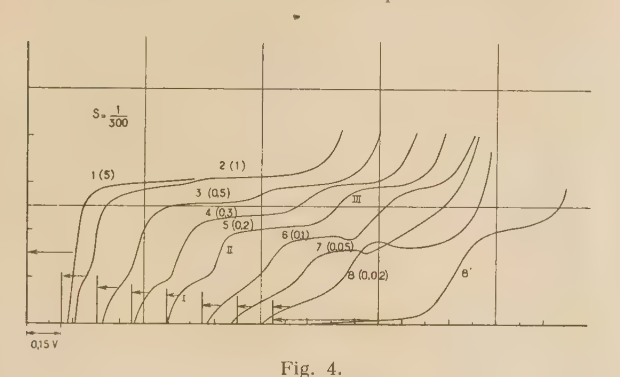


Fig. 4.

Dans tous les cas, la somme des 3 vagues correspond à 3 Faradays, ce qui prouve qu'on aboutit au stade Mo^{III}.

1. *Allure en fonction de l'acidité.*

a) *Acidités moyennes.*

Aux acidités comprises entre 0,1 et 1 N, on observe bien 3 vagues (fig. 4) (*).

I est environ le 1/3 du palier total; sa hauteur ne varie pratiquement pas avec l'acidité et la concentration en Cl^-.

Des essais effectués en réduisant les solutions étudiées sur large cathode à — 0,15^{V} (potentiel correspondant au palier) montrent qu'on atteint bien ainsi le stade Mo^{V}.

En ce qui concerne la nature des espèces de Mo^{VI} subissant la réduction, il a été montré précédemment (8) que les solutions chlorhydriques renfermaient l'acide tétramolybdique $Mo_4O_{13}H_2$, puis, lorsque l'acidité croît, le cathion $HMo_2O_6^+$

$$Mo_4O_{13}H_2 + 2\,H^+ \rightleftharpoons 2\,HMo_2O_6^+ + H_2O \quad (\alpha)$$

Enfin, aux plus fortes concentrations de ClH, les ions Cl^- interviennent à leur tour pour former MoO_2Cl_2

$$HMo_2O_6^+ + 3\,H^+ + 4\,Cl^- \rightleftharpoons 2\,MoO_2Cl_2 + 2\,H_2O \quad (\beta)$$

Aux acidités considérées ici, ce sont les cathions qui existent en majorité; quoique MoO_2Cl_2 n'existe qu'en faible proportion, il n'est pas exclu que ce soit lui qui intervienne, par suite de sa reformation rapide au fur et à mesure de sa réduction : nous reviendrons sur ce point (IV, A, 3).

(*) Le chiffre entre ( ) sur cette figure représente les normalités en ClH. Les polarogrammes sont décalés de 150 mv les uns des autres; les flèches permettent de retrouver rapidement à quelle origine ils se rapportent.

Comme nous l'avons dit, III correspond à la réduction du Mo^{V} ordinaire en Mo^{III}.

Étant donné que I correspond à la formation de Mo^{V}, il faut bien admettre que II (comme III) correspond à la réduction de Mo^{V}, et comme elle est distincte de III, on en déduit que Mo^{V} formé par réduction instantanée a une réactivité supérieure à celle de Mo^{V} formé chimiquement. Nous désignerons ces 2 formes respectivement par A et B; il a été montré (3) que B, aux concentrations de ClH utilisées, est un ion basique condensé, du type $(MoO_2^+)_4$, dont le caractère complexe expliquerait la moindre réductibilité.

La dualité des vagues $Mo^{V} \rightarrow Mo^{VI}$ s'expliquerait alors facilement par la concurrence de 2 mécanismes agissant sur $Mo^{V}(A)$, produit primaire de réduction :

$$M_0^{VI} + e \rightarrow \underset{\text{Vague I}}{M_0^{V}(A)} \begin{cases} \xrightarrow{+2e} \underset{\text{Vague II}}{M_0^{III}(A)} \\ \xrightarrow{\text{Condensation}} M_0^{V}(B) \xrightarrow{+2e} \underset{\text{Vague III}}{M_0^{III}(B)} \end{cases}$$

un mécanisme de réduction directe en Mo^{III} (vague II), et un mécanisme de condensation en ion $(MoO_2^+)_4$, qui ne se réduit qu'à un voltage supérieur.

Le rapport de II et III dépend du rapport des vitesses des 2 processus : III serait inexistante si la vitesse du 2e était beaucoup plus faible que celle du 1er.

Remarquer que l'importance de III décroît lorsque l'acidité augmente.

Normalité en ClH . .	0.1	0,2	0,9	0,5	0,75	1
Rapport $\frac{III}{II + III}$ . .	0,56	0,47	0,33	0,20	0,11	0,05

B étant une forme basique, il est évident que l'acidité contrarie sa formation, alors qu'elle doit favoriser la réduction de A, les ions H^+ intervenant fréquemment dans les réductions.

b) *Fortes acidités.*

Aux fortes teneurs en ClH, la vague anodique de Cl^- devient plus négative, alors que II devient moins négative (III a disparu), si bien qu'on n'observe plus qu'une vague unique, sans palier inférieur, mais à palier supérieur bien horizontal, pouvant servir au dosage polarographique de Mo (courbe 1, fig. 4).

c) *Faibles acidités.*

On y remarque que I et II sont mal définies, et que III devient de moins en moins nette (solution 0,1 et 0,05) pour finir par disparaître (solution 0,02).

La comparaison de ces 3 solutions montre qu'en réalité III est masquée par la décharge de H_2 qui, contrairement à la normale, a lieu *à un voltage d'autant plus bas que l'acidité est plus faible.*

On ne peut déterminer le $E_{1/2}$ de la vague de H_2, trop importante, mais on peut désigner à quel potentiel sa hauteur de vague atteint le $\frac{1}{3}$ de celle de (I + II + III).

Normalité en ClH.	5	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02
— (Potentiel).....	1,01	1,19	1,22	1,20	1,11	1,01	0,93

On constate que les valeurs, normales au-dessus de 0,2 N, deviennent rapidement aberrantes au-dessous de cette concentration, variant en sens inverse de la normale; ce phénomène est provoqué par une diminution de la surtension de H_2, due à la présence des produits de réduction de Mo^{V}(A).

La courbe 8′ figure 4 est relative à une solution de Mo^{V} 10^{-3} préparée chimiquement (forme B); elle est obtenue dans le même milieu que 8, et part de la même origine (*), pour bien montrer l'écart de potentiel séparant la décharge de H_2 dans les 2 cas.

Puisque Mo^{III} provenant de la réduction de Mo^{V} (A) ou Mo^{V} (B) n'influence pas de la même façon la décharge de H_2, il doit se former lors de cette réduction des variétés différentes de Mo^{III}, dénommées également A et B. Cette hypothèse sera précisée par la suite.

Quant à la décharge de H_2, elle est sans doute due à un processus hétérogène provenant d'un dépôt de Mo $(OH)_3$. Il est déjà facile de produire $Mo(OH)_3$ par électrolyse de solutions peu acides de Mo^{VI} (5), mias la forme (A) peu complexée doit avoir un pH de précipitation très bas, dans des conditions où la forme B habituelle peut encore rester en solution, ce qui explique les différences entre courbes 8 et 8′.

2. *Action de* ClO_4H.

Il a été constaté ces dernières années que la réduction polarographique de Mo^{VI} en présence de ClO_4H, donne lieu a une vague catalytique provenant de la réaction de ClO_4^- avec les ions, issus de cette réduction; des applications analytiques en découlent (9).

(*) La hauteur est environ les 2/3 de celle des autres courbes, puisqu'il n'intervient que 2 Faradays, au lieu de 3.

La figure 5 représente les polarogrammes de Mo^{VI} 10^{-3} dans ClH 0,2 seul (courbe 3) ou en présence de ClO_4H 0,01 ou 0,1 (courbes 2 et 1).

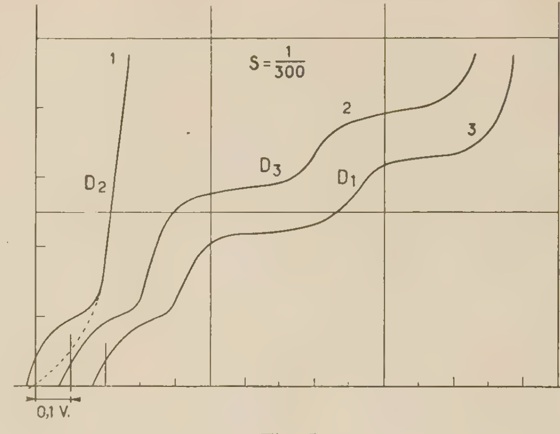


Fig. 5.

a) *Action sur* I.

La comparaison des courbes précédentes montre que I n'est pas amplifiée par ClO_4H, ce qui prouve :

— que sa nature est bien différente de II, alors qu'on a parfois supposé que I et II se rapportaient à la réduction de 2 espèces de Mo^{VI} en équilibre (6).

— que ClO_4^- n'est pas réduit par Mo^{V} (A).

Il était intéressant de rechercher ce que devenait I en l'absence de ClH, ClO_4H seulement étant présent : la courbe 1 pointillé représente ce qu'on observe dans ClO_4H 0,3 (même acidité que courbe 1 primitive).

On y remarque l'absence de vague I nette, mais la vague catalytique de II est maintenue. Il faut en conclure que les espèces qui subissent la réduction $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$ en milieu ClH sont des complexes chlorhydriques, et non pas des cations simples, puisque ces derniers, lorsqu'ils existent seuls (milieu ClO_4H) se comportent différemment.

b) *Action sur* III.

Cette vague n'est pas non plus amplifiée, ainsi qu'on l'a vérifié par ailleurs sur des solutions de Mo^{V} (B) 0,1 en ClO_4H; c'est seulement II qui est exaltée. On confirme ainsi la précédente suggestion selon laquelle les produits de réduction de Mo^{V} (A) sont différents de ceux issus de Mo^{V} (B). Deux hypothèses sont alors possibles :

— On obtient dans chacun des cas du Mo^{III} n'ayant pas la même réactivité. Celui obtenu dans la réduction directe de Mo^{V} (A) aurait une structure voisine non (ou peu) condensée. Celui issu de Mo^{V} (B) doit être voisin du Mo^{III} connu chimiquement.

— Le véritable agent réducteur de ClO_4^- serait Mo^{VI} qui se formerait intermédiairement en quantité appréciable dans la réduction de Mo^{IV}, comme on l'a déjà suggéré (9, 10).

3. *Influence de la concentration en* Mo.

a) *Constatations.*

Cette influence sur I est remarquable : au-dessus de 10^{-3} et dans ClH 0,2, la hauteur de I qui était constamment le $\frac{1}{3}$ de la hauteur totale, diminue assez brusquement (fig. 6) (*). On examinera également la figure 7, où, quoique représentée à la même sensibilité, la vague obtenue à une concentration 3.10^{-3} est à peine supérieure à celle obtenue à 1.10^{-3}.

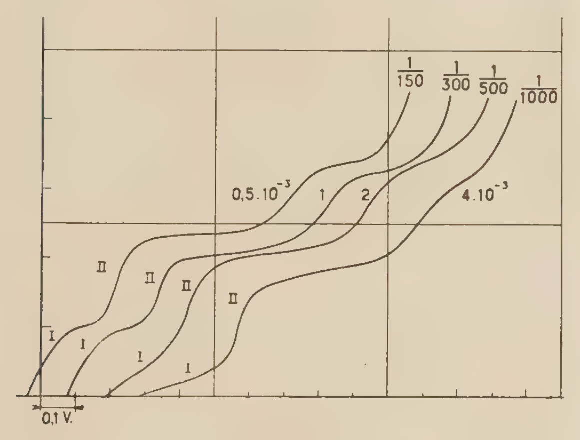


Fig. 6.

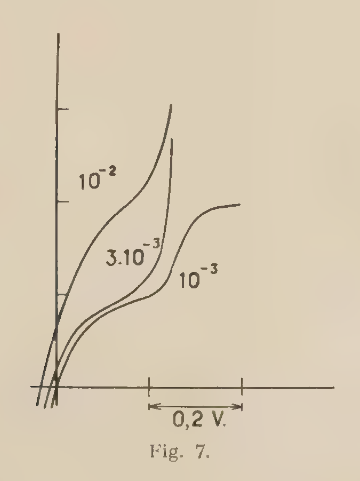


Fig. 7.

(*) Les sensibilités ont été choisies de façon à obtenir sensiblement la même hauteur totale, pour faciliter les comparaisons.

L'explication peut se déduire de ce que nous avons exposé en (1 *a*) : à l'acidité employée existe l'équilibre (α), où l'espèce condensée $Mo_4O_{13}H_2$ serait moins réductible (*), et comme l'augmentation de concentration accroît sa proportion, I s'en trouve diminuée (**).

b) *Rôle des ions* Cl^-.

L'explication précédente implique que ce soit $HMo_2O_6^+$ le responsable de I, alors qu'il a été montré ci-dessus en (2) que c'est un composé chlorhydrique qui subit la réduction.

Or, si la formation d'un tel composé a bien lieu à partir de $HMo_2O_6^+$ suivant l'équilibre β, les travaux récents [8] montrent que sa proportion ne devient notable qu'à des concentrations en ClH bien supérieures à celle employée ici.

Ainsi, la concentration en composé chloré *à l'équilibre*, dans le cas présent est négligeable, et si c'est lui qui est néanmoins réduit, c'est qu'il se reforme rapidement à l'électrode au fur et à mesure de sa réduction.

On explique ainsi que, dans les cas où I n'a pas atteint sa valeur maxima, l'addition d'un excès de ClK ne la modifie pas, ce qui prouve :

— Que le composé réductible n'est pas en équilibre.

— Que sa réaction de réformation à l'électrode à partir de $HMo_2O_6^+$ est instantanée, sinon la vitesse (donc la hauteur) croîtrait avec la concentration en ClK.

c) *Rôle des ions* H^+. *Conclusion.*

Nous plaçant à nouveau dans le cas où I n'a pas atteint sa valeur maxima, on constate que celle-ci peut toujours être atteinte en ajoutant suffisamment d'ions H^+ (sous forme de ClO_4H par exemple), ce qui s'explique facilement, les ions H^+ transformant $Mo_4O_{13}H_6$ en cation $HMo_2O_6^+$ instantanément réductible par l'intermédiaire du composé chloré.

Il résulte de toutes ces considérations, que la hauteur de I doit refléter la proportion de cations présents dans la solution, et par suite diminuer

(*) Le rôle dépressif de $Mo_4O_{13}H_2$ pourrait être dû également à une adsorption sur l'électrode, qui entraverait le processus de réduction. Il n'en est rien, car l'introduction de gélatine ou tylose influence peu I.

(**) En ce qui concerne III, on a constaté que son importance relative croît avec la concentration en M_0, ce qui s'explique par le mécanisme qui en a été donné en (1 *a*).

d'importance lorsque la concentration en Mo augmente (et lorsque l'acidité décroît).

C'est bien ce que l'on observe, mais la décroissance excessive constatée avec la concentration, laisse penser que les explications données sont trop schématiques (équilibres en réalité plus nombreux, ou phénomènes aux électrodes plus complexes).

B) Milieu sulfurique.

En raison de leur comportement moins net, les solutions sulfuriques ont été étudiées plus superficiellement que les précédentes.

1. *Concentrations de* 2.10^{-3}, *ou supérieures.*

On a opéré dans SO_4H_2 à concentration variable en présence de SO_4Na_2 0,5 M; les polarogrammes décalés verticalement, sont représentés figure 8.

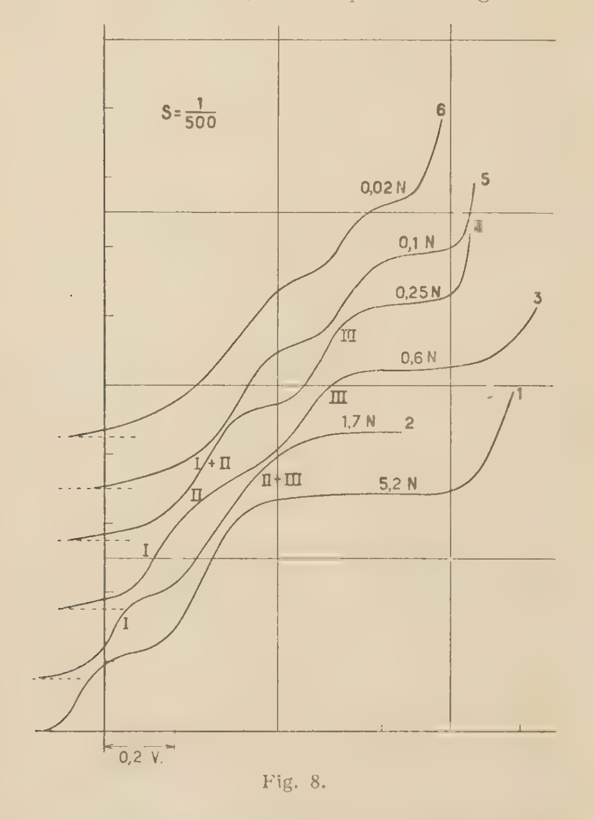


Fig. 8.

Les phénomènes n'apparaissent nettement qu'aux acidités suffisantes (courbes 1 et 2). On observe alors les 2 vagues successives $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$ et $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$.

Aux acidités moins fortes, les polarogrammes deviennent défectueux, mais réapparaissent plus nets aux faibles acidités : on peut y retrouver à nouveau 2 vagues, mais d'égale importance (courbes 4, 5, 6). La comparaison avec les polarogrammes de Mo^{V} (B) prouve que la dernière vague correspond bien à la réduction de cette espèce (comme dans ClH).

Contrairement au milieu ClH, on ne peut jamais observer avec certitude 3 vagues, parce que I est plus négatif (sauf en milieu fortement acide) et III moins négatif que dans ClH, si bien que II se confond soit avec III (courbe 2) soit avec I (courbes 4, 5, 6). Intermédiairement (courbe 3) l'empiètement des divers domaines conduit à des courbes mal définies et peu escarpées.

2. *Concentrations inférieures à* 2.10^{-3}.

Le fait le plus saillant est l'apparition, dans la région des potentiels positifs, d'une 1re vague très reproductible, visible en milieu 10^{-3}, mais non en milieu 2.10^{-3} : elle est représentée courbe 2 *a* figure 9 dans SO_4H_2 0,9 N.

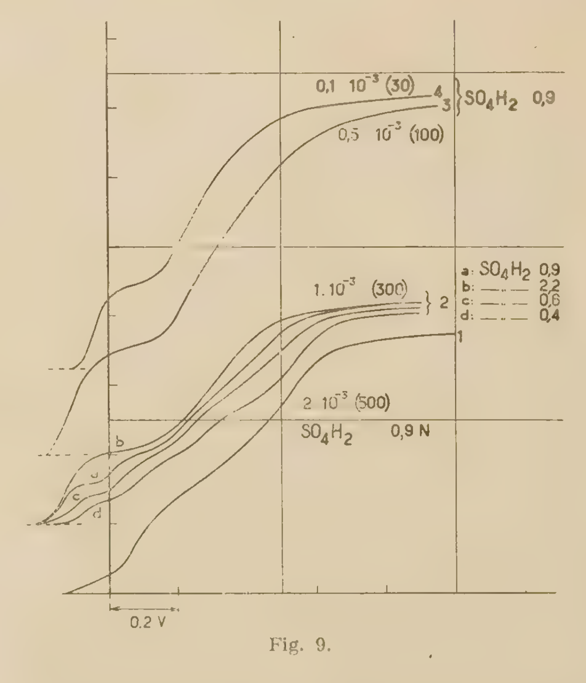


Fig. 9.

– Si la concentration de SO_4H_2 croît, elle tend vers la vague obtenue précédemment en milieu acide (courbe 2 *b* : SO_4H_2 2,2); cependant elle est nettement moins négative que lorsqu'elle est obtenue à 2.10^{-3}.

Si la concentration en SO_4H_2 décroît, elle diminue. En réalité, elle semble se partager en 2 tronçons; le plus positif correspond à la vague primitive (2 *b*); l'autre, moins positif se rapproche (par son $E_{1/2}$) de celui de la vague I obtenue à 2.10^{-3}; il devient

moins net lorsque la concentration diminue, mais tant qu'ils sont visibles, leur somme semble rester constante, et égale au 1/3 du palier total.

— Puisque la diminution de concentration semble favoriser l'apparition de cette 1re vague plus positive, nous avons effectué des polarogrammes aux concentrations $0{,}5.10^{-3}$ et $0{,}1.10^{-3}$. On y voit qu'elle apparaît alors dans sa plénitude, alors qu'elle n'est qu'à peine formée à 2.10^{-3}.

— D'après ce que nous venons de mettre en évidence, I semblerait scindée en 2 vagues I′ et I″. Il n'est pas possible de savoir s'il en est de même en milieu ClH, puisqu'aux potentiels où elle se produit dans SO_4H_2, I′ serait masquée par la vague anodique de Cl^-. Il est néanmoins intéressant de remarquer que I′, dans SO_4H_2, est influencée de la même façon que I dans ClH : elle est favorisée par l'augmentation d'acidité et la diminution de concentration. En ce qui concerne ce dernier facteur surtout, l'influence est absolument comparable.

V. — LE MOLYBDÈNE TÉTRAVALENT

L'existence de degré de réduction intermédiaire entre Mo^{V} et Mo^{III} a déjà été pressentie par plusieurs auteurs; il peut s'agir soit véritablement de Mo^{IV}, soit de composés mixtes Mo^{V} — Mo^{III}.

C'est ainsi qu'un mécanisme expliquant l'action catalytique de Mo^{VI} sur la réduction de ClO_4H par $SnCl_2$, fait intervenir l'ion MoO^{++} (10). Mais en dehors de certaines réactions dont le mécanisme n'a pas toujours été contrôlé expérimentalement de façon précise, Mo^{IV} n'a jamais été nettement caractérisé. Son existence a été déduite de la couleur rougeâtre des solutions en cours d'électrolyse, à mi-chemin entre Mo^{V} et Mo^{III} et aussi, de mesures potentiométriques faites en oxydant graduellement une solution de Mo^{III}. Ainsi CORONAS (11) et RIUS-IRANZO (12) prétendent l'avoir obtenu quantitativement de cette façon en milieu sulfurique.

A) Constatations préliminaires.

1) La réduction polarographique se faisant directement à l'état trivalent, il était vraisemblable d'admettre que Mo^{IV} présent en cours d'électrolyse résultait d'une réaction secondaire :

$$2\,Mo^{III} + Mo^{VI} \rightarrow 3\,Mo^{IV}$$

Nous avons fait réagir $Mo^{VI} + Mo^{III}$ (ce dernier obtenu par électrolyse) dans le vase à polarographie, selon les proportions de la réaction :

$$2\,Mo^{VI} + Mo^{III} \rightarrow 3\,Mo^{V}$$

(concentration : 2.10^{-3} en Mo; milieu : ClH 0,2) les polarogrammes se sont montrés différents selon la nature de Mo^{III} utilisé.

a) Mo^{III} vert réagit assez rapidement, et le système n'évolue plus au bout de 1/4 d'h, mais tout Mo^{VI} n'a pas été utilisé et la proportion restante est d'autant plus grande que Mo^{III} employé a été préparé en milieu moins acide.

Il est donc probable qu'à côté de la réaction prévue conduisant à Mo^{V} se fait la réaction conduisant à Mo^{IV}, lequel une fois formé serait susceptible de subsister en présence de Mo^{VI}.

b) Mo^{III} rouge réagit moins vite, mais au bout de 30 mn, la réaction est totale, et on ne distingue plus de Mo^{VI}.

Outre cette différence de comportement, il apparaît une différence fondamentale dans le polarogramme final : alors qu'en (*b*) on n'aperçoit que la vague du Mo^{V} formé, en (*a*) on distingue en effet une vague de $E_{1/2} = -0{,}45$ non rencontrée jusqu'alors, et qui doit être attribuée à Mo^{IV} (*).

2. Parallèlement, si l'on effectue la spectrophotométrie d'une solution arrivée au stade tétravalent, dans ClH 1,5 N, la forte absorption dans tout le spectre (4) ne permet pas une comparaison facile, mais il ne fait pas de doute que nous sommes en présence d'un mélange $Mo^{III} + Mo^{V}$ avec une autre espèce d'ion d'absorption plus faible que Mo^{III} vers 900-700 mμ, qui explique la teinte plus rouge de la solution « tétravalente ».

Des électrolyses faites en milieux benzène-sulfonique et fluoborique donnent des résultats voisins, montrant ainsi que le comportement en milieu ClH n'est ni accidentel, ni lié à la présence des ions Cl^-.

Par contre, en milieu ClH 8 N, où la forme rouge de Mo^{III} est stable, le spectre de la solution « tétravalente » est la moyenne des spectres des solutions tri- et pentavalentes, ce qui prouve que Mo^{IV} n'est pas viable en milieu trop acide.

B) Potentiométrie et Mo tetravalent.

Plus qu'ailleurs, il faut se préserver de l'oxydation, car les titrages peuvent être assez longs. (1 h ou plus) : on opère en vase clos, et balaye continuellement par un courant d'azote exempt d'oxygène, qui permet au besoin d'agiter la solution. Les mesures sont

(*) Le comportement de Mo^{V}, étudié au début de ce travail, permet d'expliquer pourquoi la vague de Mo^{IV} précède celle de Mo^{V}, ce qui est étonnant à première vue.

contrôlées par l'emploi de 2 électrodes de Pt, dont les indications doivent différer de moins de 4 mv.

On a opéré par oxydation de solution de Mo^{III}, soit à l'aide de MnO_4K ou de sulfate cérique, qui donnent des résultats comparables, soit à l'aide d'alun ferrique qui ne semble pas permettre de dépasser le stade Mo^{V}; les potentiels se stabilisent 10 mn après chaque addition de réactif.

1. *Milieu fortement acide* (fig. 10 ClH 7 N). — On observe un seul point d'équivalence au stade Mo^{V}; l'absence de saut de potentiel au stade Mo^{IV} est en accord avec les observations polarographiques ou spectrophotométriques.

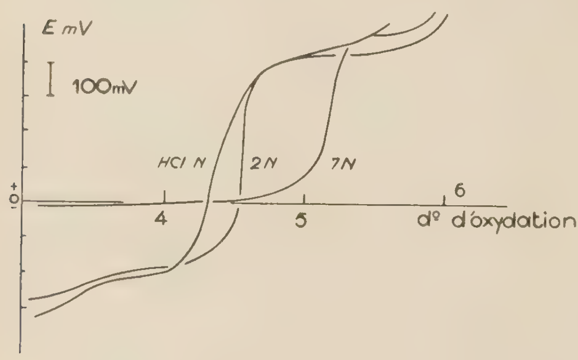


Fig. 10.

2. *Milieu moins acide* (fig. 10 ClH 2 N). — On obtient un saut net pour un degré de valence de 4,5 et un autre saut moins net pour le degré 3,5. Ces résultats se retrouvent en utilisant Mo^{VI} comme oxydant; ils sont très comparables à ceux obtenus par électrolyse.

C) Polarographie.

Après les mesures spectrophotométriques, qui nous ont montré l'existence d'ions autres que Mo^{V} et Mo^{III} dans les solutions ayant atteint le stade tétravalent, nous avons effectué les polarogrammes de celles-ci. Ainsi, une solution 0,1 en Mo et 2 N ou 1 N en ClH (préparée par électrolyse) diluée à 2.10^{-3} dans ClH 0,2 et polarographiée, présente une vague de plus que celles de Mo^{III} et Mo^{V}; son $E_{1/2}$ est — 0,45 et sa hauteur est un peu supérieure à la moitié de la hauteur totale de la vague de réduction (fig. 11 *a*). En supposant la mobilité de Mo^{IV} égale à celle de Mo^{V} (et elle lui est probablement inférieure) la proportion doit avoisiner 60 %.

La figure 11 *b* montre le polarogramme de solution obtenue en acidité 4 N : la vague supplémentaire est fortement diminuée, et elle a disparu dans ClH 6 N.

— Nous avons essayé d'obtenir davantage de Mo^{IV} en opérant à faible acidité et forte concentration en Mo; la figure 11 *c* représente le polarogramme

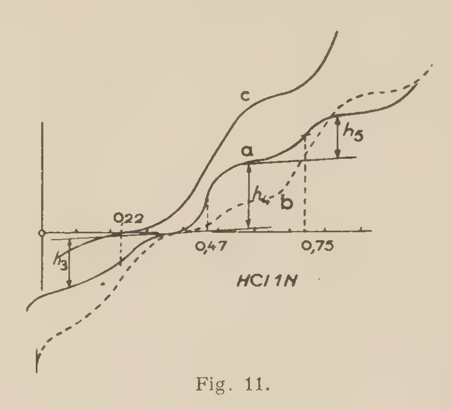


Fig. 11.

(toujours obtenu par dilution à 2.10^{-3} dans ClH 0,2) d'une solution 0,25 en Mo et 0,75 en ClH : elle ne semble renfermer que du Mo^{IV}.

Notons que l'étude de solutions aussi peu acides est malaisée : comme les solutions brunes de Mo^{III} obtenues dans les mêmes conditions, elle présentent un caractère colloïdal en raison de la forte condensation des espèces qu'elles renferment. Ceci explique les paliers polarographiques anormalement bas obtenus (environ le 1/3 de la valeur normale).

CONCLUSION

Nous avons montré comment les conditions opératoires influaient sur le mode de réduction électrochimique de Mo. Le comportement compliqué est dû à la grande variété des ions existant dans les solutions molybdiques à tous les degrés de valence. Il s'y ajoute les possibilités d'apparition de l'état tétravalent, dont nous avons recherché les conditions de formation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ROSENHEIM, GARFUNKEL, KOHN. — *Z. anorg. chem.*, 1909, **65**, 166.
COLLENBERG. — *Z. anorg. chem.*, 1922, **121**, 298.
(2) Mlle CHAUVEAU SCHAAL, SOUCHAY. — *C.R.*, 1955, **240**, 194.
(3) SIMON, SOUCHAY. — *Bull. soc. Chim.*, 1956, **23**, 1 402.

(4) SOUCHAY, GUIBÉ. — *C.R.*, 1957, 244, 780.
(5) HÖLTJE, GEYER. — *Z. anorg. chem.*, 1941, **246**, 258.
(6) CARRITT. — Thèse. (KOLTHOFF-LINGANE, Polarography)
(7) STACKELBERG, KLINGER, KOCH, KRATH. — *Techn. mitt. Krupp. Forschung.*, 1939, **2**, 59.
UHL. — *Z. anal. chem.*, 1937, **110**, 102.
HOCHSTEIN. — *J. Chim. gen. russe.*, 1940, **10**, 102.
KANEWSKII, SHVARTSBURG. — *Zavod. lab.*, 1940, **9**, 283.
WOLFSON. — Nature 1944, **153**, 375.
(8) M[lle] CHAUVEAU. — *C.R.*, 1956, **242**, 2 154.
(9) HAIGHT. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1 505.
JOHNSON, ROBINSON. — *Anal. chem.*, 1952, **24**, 366.
(10) HAIGHT. — *J. Amer. chem. soc.*, 1952, **74**, 6 056.
(11) CORONAS. — *An. fis. quim.*, 1944, **40**, 550.
(12) RIUS, IRANZO. — *An. fis. quim.*, 1946, **42**, 645.
(13) FOERSTER, FRICKE, HAUSSWALD. — *Z. physik chem.*, 1930, **146**, 177.

N° 69. — ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA CHARGE DES PARTICULES SUR LA VISCOSITÉ DE LEURS SUSPENSIONS

par JEAN-BAPTISTE DONNET et CLAUDE REITZER

[*École Supérieure de Chimie de Mulhouse.*]

(Manuscrit reçu le 5.6.57.*)*

SOMMAIRE

On a cherché à étudier expérimentalement l'influence de la charge des particules sur la viscosité de leurs suspensions en utilisant comme modèle de particules chargées des sphères de noir de carbone portant des groupements chimiques ionisables en quantité que l'on a fait varier notablement.

Les résultats expérimentaux montrent que la viscosité des sols ne dépend pas de leur concentration aussi longtemps que l'on demeure en dehors du domaine des interactions hydrodynamiques. La viscosité ne dépend pas non plus de la charge par particules lorsque celle-ci varie de 750 à 2 260 charges élémentaires par particules (valeurs moyennes).

Ces deux résultats sont en complet désaccord avec les prévisions de la théorie.

INTRODUCTION

L'effet électrovisqueux, c'est-à-dire l'accroissement de viscosité entraîné par la présence de charges électriques sur les particules d'un sol colloïdal, a été l'objet d'un renouveau d'intérêt ces dernières années.

Dans ce qui va suivre nous nous intéresserons à l'influence de la double couche ionique sur la viscosité d'une suspension de particules rigides supposées infiniment diluées ou en tout cas à concentration suffisamment faible pour que les doubles couches entourant chaque particule puissent être considérées comme distinctes et sans interactions.

Dans ces conditions l'influence de la charge sur la viscosité se traduit par ce que l'on peut appeler : « l'effet SMOLUCHOWSKI », effet qui a été traité théoriquement par SMOLUCHOWSKI (1) KRASNY-ERGEN (2) et BOOTH (3).

Cette dernière théorie prévoit que l'accroissement de viscosité dû aux charges électriques portées par les particules est relativement petit et en tout cas nettement plus faible que ce qui avait été prévu par les deux théories précédentes et BOOTH reprenant les valeurs expérimentales de BULL (4) qui avait étudié la viscosité des solutions d'ovalbumine a trouvé un accord assez satisfaisant, dans les grandes lignes, avec les prévisions de sa théorie.

Bien que relativement faible l'effet électrovisqueux n'en est pas moins d'une existence expérimentale indéniable ainsi qu'il a été montré par DOBRY (5, 16) et aussi par les travaux d'OVERBEEK (6), VAN DER WAARDEN (7), BUZZEL et TANFORD (8, 9) et nos propres observations (10).

De toute façon cet effet semble capable de multiplier la viscosité par un facteur qui peut aller jusqu'à être de l'ordre de 3 à 5 et nous avons attiré récemment (18) l'attention sur les erreurs d'interprétation que l'on peut commettre si l'on en néglige l'existence dans l'étude de la viscosité de particules chargées.

C'est toutefois l'influence de la variation de paramètres tels que force ionique, constante diélectrique du solvant, pH, etc..., qui a été étudiée jusqu'à ce jour et dont l'expérience a montré qu'elle pouvait être interprétée de façon assez convenable dans un domaine dont nous avons pu fixer les limites approximatives (17, 19).

Nous avons donc pensé qu'une étude directe de l'influence sur la viscosité de la variation de la charge portée par les particules restait à faire et nous allons donner ici les résultats que nous avons obtenus dans ce sens.

Nous avons utilisé comme modèle de particules chargées le noir de carbone qui par préparation se présente sous la forme de particules sphériques dont la rigidité est certaine. Un traitement chimique approprié permet de créer en surface de ces particules des groupements chimiques à caractère hydrophile qui leur confèrent la solubilité dans l'eau, et qui ont, comme on le verra plus loin, le caractère de groupements ionisables.

Chaque groupement chimique ionisé confère à la particule une charge électrique négative élémentaire et comme il nous est possible de faire varier le nombre

de groupements ionisables portés par chaque particule il nous sera donc possible de faire varier, dans un large domaine, la charge par particule.

I. — Techniques Expérimentales et Résultats des mesures.

A. *Préparation du noir étudié.*

Le noir de carbone étudié est du type ELF I de la Godfrey L. Cabot et la courbe de répartition de ses dimensions est connue par examen au microscope électronique, nous donnons cette courbe dans la figure 1 d'après Godfrey L. Cabot [11]. Le diamètre arithmétique moyen des particules est de 236 Å. La surface spécifique moyenne calculée d'après les dimensions mesurées au microscope électronique est de 108 m² par gramme et cette surface, mesurée, par la méthode B.E.T., est de 145 m²/g. La bonne concordance de ces deux résultats permet de penser que les particules sphériques ne sont pas poreuses. La densité des particules de noir est $d = 1{,}86$ à 20° C.

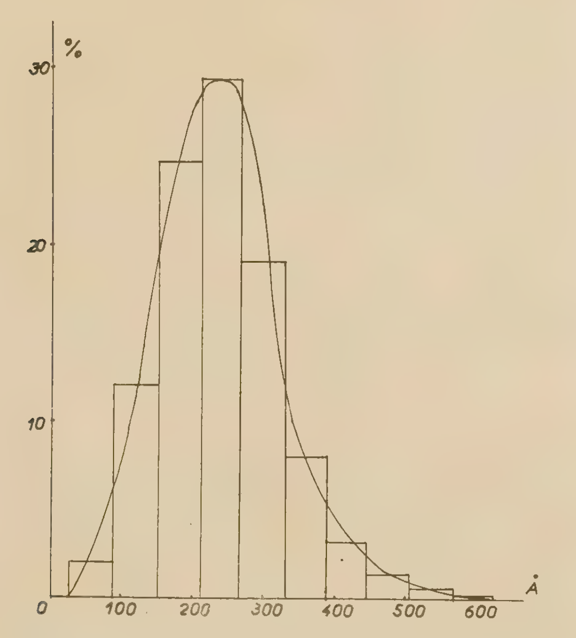


Fig. 1. — Courbe de répartition des diamètres du noir de carbone.

Par un traitement convenable il est possible d'obtenir une variation notable de la teneur en groupements ionisables du type carboxylique et hydroxylique et nous avons ainsi préparé les échantillons qui seront notés de I à VII dans la suite de ce travail.

Après le traitement, la solution aqueuse de noir que l'on obtient, est très soigneusement purifiée des sels qu'elle contient par électrodialyse et électrodécantation poussées, cette opération étant effectuée dans des appareils du type décrit par Pauli [12].

L'avancement de la purification est suivi par la mesure de la conductivité et du pH. C'est grâce à ce contrôle qu'il est possible de déterminer la fin de la purification qui est très longue et peut durer plusieurs semaines.

L'eau pure utilisée dans nos expériences est obtenue par passage sur une colonne échangeuse d'ions et sa pureté est également contrôlée par mesure du pH et de la conductivité. On a utilisé généralement dans ce qui suit une eau dont la conductivité à 20 °C est de : 0,7 à 1.10^{-6} mhos cm².

B. *Détermination des charges portées par chaque particule.*

Les groupements chimiques ionisables portés par les noirs, groupements COOH et OH, ont été dosés chimiquement par coupure des produits méthylés au préalable par le diazométhane, coupure effectuée soit directement, par l'acide iodhydrique, soit après hydrolyse à la potasse alcoolique. La différence entre les résultats obtenus par ces deux dosages est due aux groupements méthoxylés fixés sur des groupes carboxyliques, ce qui permet donc de déterminer par différence la teneur en COOH et en OH.

Le mode opératoire suivi dans le dosage des groupements méthoxylés est celui de Zeisel-Viebok [13], cette méthode présente l'avantage de nécessiter très peu de noir du fait de sa sensibilité.

Le calcul du nombre moyen de groupements par particule peut être fait à partir du résultat des dosages chimiques puisque l'on connaît par ailleurs le nombre moyen de particules contenues dans une quantité déterminée de noir de carbone.

En effet étant donné que le diamètre moyen des particules est de 236 Å on peut calculer qu'un gramme de noir contient en moyenne $7{,}8.10^{16}$ particules.

Le dosage chimique montrant par exemple que pour le noir I il y a $21{,}5.10^{-2}$ milliéquivalents COOH par gramme de noir ceci correspond à

$$21{,}5.10^{-5} \times 6{,}02.10^{23}$$

c'est-à-dire : $129{,}4.10^{18}$ groupements COOH par gramme de noir, donc en moyenne à $\dfrac{129{,}4.10^{18}}{7{,}8.10^{16}}$ soit encore 1 660 groupements COOH par particule.

Ce calcul a été fait pour chaque échantillon étudié et on en trouvera les résultats dans le tableau I.

On pourrait penser que les mesures de pH effectuées à différentes concentrations devraient donner une idée assez exacte de l'ordre de grandeur des charges effectivement portées par les particules lorsqu'elles sont placées dans l'eau.

En effet le milieu de dispersion étant de l'eau pure, les groupements chimiques dissociés seront les seuls à apporter leur contribution au pH de la solution et la concentration en ions H^+ calculée à partir du pH, pour une solution de noir de concentration connue, permettra donc de calculer le nombre de groupements ionisés par particule.

Toutefois, il faut ici tenir compte de la rétention d'une partie des ions H^+ par le champ au voisinage des particules et il est certain que le pH mesuré dans l'eau pure donne une valeur trop faible de la concentration en ions H^+.

Nous avons admis en première approximation que la variation de pH que l'on observe par addition de sel est due à la libération progressive de ces ions H^+ retenus. Dans cet esprit, nous pouvons considérer la valeur limite du pH obtenue par addition de sel comme correspondant à la concentration réelle des ions H^+ provenant des groupements dissociés et à partir de cette valeur nous avons calculé le nombre de groupements dissociés par particule de noir.

Dans le tableau I nous donnons la valeur de la charge ainsi déterminée pour chaque échantillon à des concentrations différentes.

On remarque que le nombre de groupements dissociés permet de calculer la constante d'acidité de nos échantillons considérés globalement comme des acides faibles. Cette constante est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5}, le calcul étant fait uniquement sur les groupements carboxyliques et il est intéressant de constater que cette constante est de l'ordre de grandeur de celle des acides aromatiques.

C. *Mesures de viscosité.*

Les mesures de viscosité ont été faites à l'aide d'un viscosimètre d'Ubbelohde selon Meyer et Van der Wyk (14). Elles ont été faites à diverses concentrations pour chacun des échantillons, en restant toutefois dans un domaine de concentration de 0,1 à 0,5 g/100 cm³, c'est-à-dire à très grande dilution.

Pour un noir donné, on construit la courbe $\eta_{sp} = f(c)$ qui est une droite passant par l'origine.

TABLEAU I

Teneur des particules en groupements ionisables et en groupements dissociés.

Echantillon	Détermination par dosage chimique				Détermination de la teneur en groupements ionisés par mesure du pH		
	Teneur en OH mmoles par 100 g	Teneur en COOH mmoles par 100 g	Groupes OH par particule	Groupes COOH par particule	Concentration en grammes pour 100 cm³	Groupes dissociés par particule	Moyenne
I	24,5 ± 1,6	21,5 ± 3,2	1 890 ± 125	1 660 ± 250	0,147 0,414	730 ± 150 750	740
II	21,5 ± 1,6	29,0 ± 3,2	1 660 ± 125	2 240 ± 250	0,125 0,361	700 ± 150 600	650
III	22,5 ± 1,6	41,0 ± 3,2	1 740 ± 125	3 160 ± 250	0,121 0,135 0,321	820 850 ± 150 750	810
IV	14,5 ± 1,6	78,0 ± 3,2	1 120 ± 125	6 020 ± 250	0,121 0,241	1 800 ± 200 1 850	1 830
V	17,0 ± 1,6	94,0 ± 3,2	1 310 ± 125	7 250 ± 250	0,188	1 720 ± 200	1 720
VI	24,5 ± 1,6	121,0 ± 3,2	1 890 ± 125	9 350 ± 250	0,124 0,362	2 640 ± 200 2 640	2 640
VII	16,0 ± 1,6	140,0 ± 3,2	1 230 ± 125	10 800 ± 250	0,093 0,122 0,297	2 450 2 150 ± 200 2 180	2 260

Il est possible de caractériser cette droite, c'est-à-dire la viscosité du sol, par la constante $K = \frac{\eta sp}{c} \times d$, c représentant la concentration en g/cm³. Dans la figure 2 nous donnons une de ces courbes, celle qui

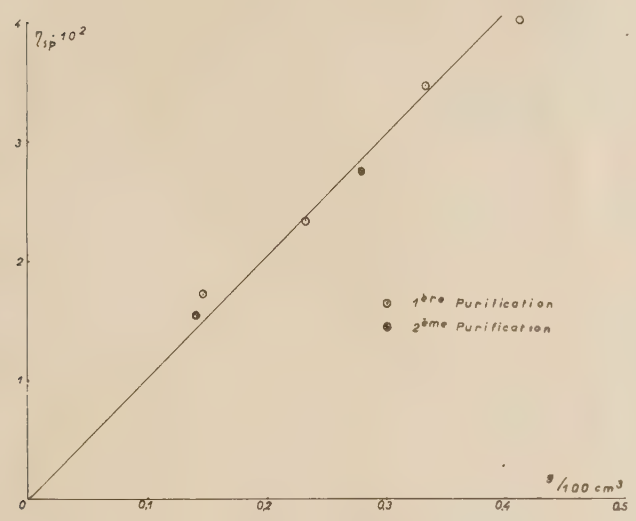


Fig. 2. — Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration.

correspond à l'échantillon n° II pour lequel deux séries de mesures ont été faites après deux séries de purifications. On voit que les valeurs trouvées après une purification, que nous avons volontairement prolongée au delà du moment où nos contrôles habituels permettaient de la considérer comme terminée, sont identiques aux valeurs trouvées après une première purification, ce qui montre la validité de notre méthode de purification des sols.

Le tableau II donne pour chaque échantillon les valeurs de K mesuré pour différentes concentrations d'un même sol ainsi que les valeurs déterminées à partir de la représentation graphique $\eta sp = f(c)$. Les écarts entre les valeurs ainsi trouvées pour un même noir sont en accord avec les erreurs à prévoir dans nos expériences.

II. — Discussion de nos résultats expérimentaux.

Dans le cas des particules ne portant pas de charge, la théorie d'Einstein prévoit que K = 2,5 alors que pour des particules chargées, toutes les théories existantes font prévoir une variation de K avec la concentration de la solution. Dans le cas de la théorie de BOOTH, la viscosité de la solution η est donnée par la relation :

$$(1) \quad \eta = \eta_0 \left\{ \frac{e^3}{1 + 2{,}5\,\varphi} \left[1 + a_2 k \eta_0 T \varepsilon \frac{\Sigma_{ni} Z_i^2 \omega_i^{-1}}{\Sigma_{ni} Z_i^2} Q^3 Z(b) \right] \right\}$$

expression dans laquelle e représente la charge de l'électron, a le rayon moyen de la particule, k la constante de BOLTZMANN, η_0 la viscosité du solvant, T la température de l'expérience, ε la constante diélectrique, Zi l'électrovalence des ions dont la concen-

TABLEAU II

Résultats des mesures de viscosité.

Echantillon	Concentration en g pour 100 cm³	K mesuré	K moyen	Echantillon	Concentration en g pour 100 cm³	K mesuré	K moyen
I première purification	0,147 0,233 0,334 0,414	21,8 18,8 19,2 18,0	18,8 ± 1	IV	0,055 0,099 0,121 0,241	12,9 12,8 12,8 11,9	12,3 ± 1
deuxième purification	0,141 0,280	18,3 20,3					
II	0,185 0,155 0,361 0,373	17,9 17,1 17,6 17,1	17,6 ± 1	V	0,188 0,210 0,235 0,334	13,5 14,4 12,6 13,5	13,2 ± 1
III	0,121 0,135 0,321 0,353	13,4 14,4 13,2 13,7	13,5 ± 1	VI	0,124 0,157 0,328 0,362	13,3 14,0 12,4 13,5	13,6 ± 1
				VII	0,093 0,122 0,297	11,6 13,2 12,2	12,6 ± 1

tration dans la solution est n_i et la mobilité w_i (*). Q représente le nombre de charges par particules et Z (b) une fonction dont l'expression a été donnée par BOOTH et qui dépend de $b = a$X, rapport du rayon de la particule et de l'épaisseur de la double couche au sens de DEBYE, c'est-à-dire exprimée par le paramètre X^{-1}.

Comme on le sait l'épaisseur de la double couche est tirée de l'expression :

$$X^2 = \frac{4\pi e^2 Q^2 \Sigma_{ni} Z_i^2}{\varepsilon k T} \tag{2}$$

Lorsque l'on fait varier la concentration de la solution dans nos mesures de viscosité, Σni varie nécessairement puisque les seuls ions présents dans la solution sont les ions H^+ provenant de la dissociation des groupements portés par les particules, particules dont le nombre est nécessairement fonction de la concentration.

Dans ces conditions les valeurs de K que l'on peut calculer *a priori* pour chaque échantillon vont dépendre de la concentration.

Nous avons reporté dans le tableau III les valeurs calculées de K, les calculs ayant été faits avec la théorie de BOOTH et en prenant pour Q et Σni les valeurs déduites des mesures de pH ainsi qu'il a été dit plus haut.

Or, ainsi que le montrent les résultats expérimentaux du tableau III, la viscosité d'un échantillon donné ne dépend pas de la concentration, aux erreurs d'expérience près, dans le domaine de concentration étudié. C'est là un résultat important semble-t-il et qui avait déjà été constaté dans ce laboratoire à l'occasion des travaux précédents sur les sols de noir de carbone.

En ce qui concerne la variation de la viscosité avec la charge de la particule la formule (1) montre que la théorie prévoit une variation de viscosité proportionnelle au carré de la charge. On devrait donc s'attendre dans nos expériences à une variation très notable de K puisque la charge calculée d'après le pH passe de 740 charges élémentaires par particule à 2 260.

Nous donnons dans le tableau III les valeurs de K calculé par la théorie de BOOTH comme il est expliqué

TABLEAU III

Comparaison des résultats avec la théorie.

Echantillon	Q pH	X^{-1}	b	K calculé	K mesuré
I	730 750	$3{,}88.10^{-6}$ $2{,}31.10^{-6}$	0,310 0,519	18,7 11,5	21,8 18,0
II	700 600	$4{,}30.10^{-6}$ $2{,}71.10^{-6}$	0,279 0,443	16,2 11,3	17,9 17,6
III	820 850 750	$4{,}03.10^{-6}$ $3{,}75.10^{-6}$ $2{,}59.10^{-6}$	0,298 0,320 0,463	24,8 22,3 16,0	13,4 14,4 13,2
IV	1 800 1 850	$2{,}71.10^{-6}$ $1{,}90.10^{-6}$	0,443 0,630	72,5 48,5	12,8 11,9
V	1 720	$2{,}28.10^{-6}$	0,526	53	13,5
VI	2 640 2 640	$2{,}21.10^{-6}$ $1{,}3\ .10^{-6}$	0,543 0,923	116 58,5	13,3 13,5
VII	2 450 2 150 2 180	$2{,}67.10^{-6}$ $2{,}48.10^{-6}$ $1{,}58.10^{-6}$	0,452 0,485 0,760	107,5 98,5 53,5	11,6 13,2 12,2

(*) w_i représente dans cette formule la mobilité de l'ion i entendue au sens habituel c'est-à-dire : la vitesse acquise par l'ion i dans le champ électrique unité. Cette définition diffère de celle de BOOTH qui a adopté comme définititon de la mobilité la vitesse acquise par l'ion quand on lui applique la force unité.

Du fait de cette différence il nous faut multiplier w_i par la charge de l'électron pour retrouver les valeurs de la mobilité au sens de BOOTH ce qui fait apparaître e^3 au numérateur du terme correctif au lieu de e^2 dans la formule originale de BOOTH.

Les mobilités ioniques utilisées dans nos calculs sont celles données dans les tables (Landolt — Eg. t. 1 p. 621).

plus haut. En comparant ces valeurs avec les résultats expérimentaux on est frappé par le fait que si pour les deux premiers échantillons le désaccord entre les valeurs calculées et expérimentales n'est pas trop grand, il devient total à partir de l'échantillon nº III, les valeurs de K calculées devenant très grandes tandis que l'on observe expérimentalement une constance remarquable de la viscosité.

Sur les figures 3 et 4 nous avons reporté les valeurs expérimentales de K en fonction de la teneur en

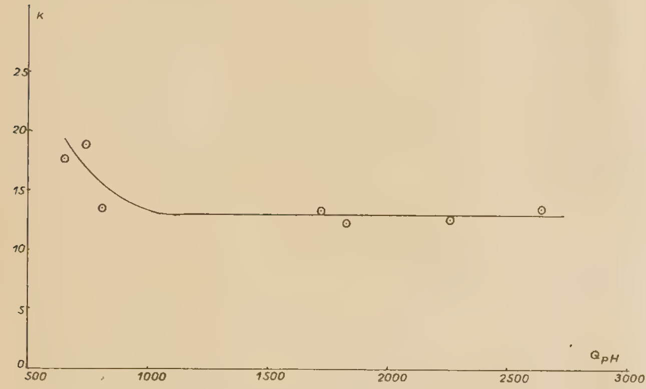


Fig. 3. — Variation de K en fonction de la teneur en COOH.

COOH par particule (fig. 3) et en fonction de la charge calculée par le pH (fig. 4). Comme on le voit l'allure de ces deux courbes est concordante.

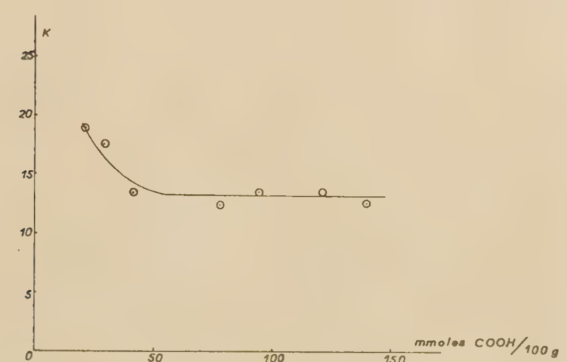


Fig. 4. — Variation de K en fonction de la charge calculée d'après le pH.

Nous n'avons encore aucune interprétation à proposer pour expliquer l'allure de ces courbes.

CONCLUSION

Le désaccord avec la théorie de Booth est total et les résultats reportés ici sont en contradiction formelle avec la théorie.

Nos expériences montrent que la viscosité des sols contenant des particules chargées ne dépend pas de la concentration dans le domaine des grandes dilutions et d'autre part que la viscosité semble absolument indépendante de la charge dans un domaine relativement étendu. Il est intéressant de souligner que sur des sols, de même nature que ceux étudiés ici, nos travaux antérieurs ont montré que l'effet électrovisqueux existait indubitablement pour ces sols, mais parmi nos résultats antérieurs seuls des résultats obtenus dans une série d'expériences ([15]) où précisément la charge avait notablement varié n'avaient pu être facilement expliqués.

Il semble donc que les théories actuelles de l'effet électrovisqueux prévoient une influence de la charge portée par les particules qui n'est pas vérifiée par l'expérience et étant donné le caractère réellement anormal des résultats que nous avons reportés ici il serait intéressant que des expériences du même type soient faites avec des sols d'une autre nature.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M.O. Smoluchoxski. — *Koll. Zft.*, 1916, **18**, 194.
(2) W. Krasny-Ergen. — *Koll. Zft.*, 1936, **74**, 172.
(3) F. Booth. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 203**, 533.
(4) H.B. — *Bull. Trans. Far. Soc.*, 1940, **36**, 80.
(5) A. Dobry. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 402,; 1951, **48**, 28; 1953, **50** 507; 1955, **52**, 809.
(6) G.J. Harmsen, J. Schooten, J. Th.G. Overbeek. — *J. Coll. Sci.*, 1953, **8**, 72; 1953, **8**, 64; 1955, **10**, 120.
(7) M. Van der Waarden. — *J. Coll. Sci.*, 1954, **9**, 215; 1955, **10**, 315.
(8) C. Tanford and J.G. Buzzel. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 225.
(9) J.G. Buzzel and C. Tanford. — *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1 204.
(10) J.B. Donnet. — *J. Chim., Phys*, 1951, **48**, 1; 1953, **50**, 380; *C.R.*, 1956, **242**, 1 169.
J.B. Donnet, P. Marguier. — *C.R.*, 1953, **237**, 1 519; 1954, **239**, 1 038; 1956, **24**, 77.
J.B. Donnet, P. Marguier, C. Reitzer. — *C.R.*, 1956, **242**, 1 024.
(11) Godfrey, L. Cabot Inc Boston. — *Cabot Carbons under the electron microscope*, 2 nd edition.
(12) W. Pauli Biochem. — *Z.*, 1924, **152**, 355; 1927, **187**, 403.
(13) F. Viebock, A. Schwappach. — *Ber.*, 1930, **63**, 2 818.
(14) V. der Wyk et K.H. Mayer. — *J. Chim. Phys.*, 1935, **32**, 549.
(15) J.B. Donnet, P. Marguier. — *C.R.*, 1956, **242**, 771.
(16) A. Dobry. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 28.
(17) J.B. Donnet. — *C.R.*, 1956, **242**, 1 169.
(18) J.B. Donnet. — *J. Polym. Sci.*, 1957, **23**, 738 et 781.
(19) J.B. Donnet et P. Marguier. — *J. Polym. Sci.*, 1957, **23**, 601.

N° 70. — COMPORTEMENT EN SOLUTION DES PARTICULES D'ACIDE DESOXYRIBONUCLÉIQUE

II. — Effet de la concentration en ADN.

par E. BARBU et M. JOLY

[*Institut Pasteur, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 8.6.57.)

SOMMAIRE

On décrit les divers types de variation, en fonction de la concentration, des paramètres caractéristiques des particules d'ADN en solution, tels qu'on peut les déduire des mesures de biréfringence d'écoulement et de viscosité. En particulier, on calcule, à partir des données expérimentales relatives aux divers échantillons d'ADN étudiés, la longueur, la polydispersion et l'anisotropie des ellipsoïdes indéformables hydrodynamiquement équivalents aux particules du point de vue de leur orientation, ainsi que le rayon de giration des pelotes rigides équivalentes aux particules du point de vue de leur viscosité intrinsèque. On détermine également les énergies d'interaction de rotation et de translation entre les particules dissoutes.

INTRODUCTION.

Nous avons montré, dans un travail antérieur (1), que les propriétés en solution des particules d'acide desoxyribonucléique (ADN) du thymus de veau dépendent de l'échantillon étudié. Cette dépendance est particulièrement nette dans le cas de la variation, réelle ou apparente, de la taille des particules en fonction de la concentration en ADN. C'est d'ailleurs la comparaison des variations, en fonction de cette concentration, de la longueur l_f, telle que nous l'avons définie dans la première partie de cette étude (2) (longueur des ellipsoïdes équivalents les plus fréquents), qui nous a permis de classer et de caractériser les diverses fractions obtenues par gonflement et dissolution progressive dans NaCl M d'un gel d'ADN préparé par précipitation par l'alcool (1).

Rappelons que le fait que, dans les conditions où les mesures ont été effectuées, les propriétés de la biréfringence d'écoulement des solutions diluées d'ADN soient analogues à celles d'une suspension polydispersée d'ellipsoïdes rigides ne signifie pas du tout que les particules d'ADN sont des ellipsoïdes. L'ensemble des connaissances sur ces particules semble indiquer que ce sont de longs filaments plus ou moins onduleux et relativement peu déformables. C'est leur notable rigidité qui est responsable de leur équivalence hydrodynamique à des ellipsoïdes au point de vue de leur orientation dans les conditions de nos mesures. Par contre, cette équivalence ne semble plus valable pour interpréter les valeurs de leur viscosité intrinsèque. En ce qui concerne cette dernière, les particules d'ADN se comportent plutôt comme des pelotes rigides. Toutefois, ainsi que nous le verrons dans la 3e partie de ce travail, de nombreuses difficultés subsistent encore dans l'interprétation des propriétés physico-chimiques des solutions diluées d'ADN.

Nous allons étudier les divers types de variations, en fonction de la concentration en ADN, de la taille, de la polydispersion et de l'anisotropie des particules, ainsi que de la viscosité réduite des solutions et des interactions entre les particules.

La nomenclature des divers échantillons, ainsi que leurs caractéristiques ont été indiquées dans un tableau de la première partie de ce travail (2). Le tableau I donne celles des solutions étudiées dans la présente publication.

TABLEAU I.

Solutions étudiées.

Numéro de la solution	Echantillon	Ancienneté de la solution mère	Solvant de dilution
—	—	—	—
1	1 — I	7 jours	NaCl M + citrate M/100
2	—	18 mois	—
3	—	—	NaCl M
4	1 — II	20 jours	—
5	—	15 mois	—
6	1 — III	2 mois	NaCl M + phosphates M/50
7	—	5 mois	—
8	1 — IV	2 jours	—
9	—	—	NaCl M/10 + citrate M/1 000
10	—	10 jours	NaCl M + citrate M/100
11	1 — IV *a*	2 jours	—
12	—	—	NaCl M/10 + citrate M/1 000
13	—	15 jours	—
14	—	3 mois	NaCl M + phosphates M/50
15	1 — IV *b*	1 jour	H_2O
16	1 — IV *c*	2 jours	—
17	1 — IV *d*	5 jours	—
18	1 — VI	2 jours	NaCl M + phosphates M/50
19	2 — V	—	NaCl M + citrate M/100
20	—	3 jours	NaCl M
21	—	15 jours	NaCl M + phosphates M/50
22	—	30 jours	—
23	2 — VII	2 mois	NaCl M + citrate M/100
24	2 — X	15 jours	—
25	2 — XI_1	4 jours	—
26	—	10 jours	—
27	—	20 jours	—
28	2 — XI_2	—	—
29	2 — XI_3	2 jours	—
30	—	24 jours	NaCl M/7 + citrate M/700
31	—	2 mois	NaCl M + citrate M/100
32	—	3 mois	—
33	—	5 mois	—

(Les caractéristiques des divers échantillons sont données dans le tableau I de la première partie de ce travail.)

I. — Dimensions des particules.

Nous distinguerons les solutions d'ADN de faible concentration de celles de concentration moyenne. Les solutions de forte concentration ($c > 500$ γ/ml) ne seront pas étudiées ici. Nous verrons que, pour les faibles concentrations, les variations de l_f semblent correspondre à un changement réel de la taille des particules, tandis que, pour les concentrations moyennes, ces variations de l_f ne sont probablement que des variations apparentes dues à l'effet des interactions. On peut par suite considérer, en première approximation, que, pour les solutions de concentration moyenne, les dimensions des ellipsoïdes hydrodynamiquement équivalents aux particules d'ADN ne dépendent pas de la concentration; il en résulte qu'il est possible d'utiliser les variations apparentes de l_f pour déterminer les valeurs moyennes $\bar{U}$ des interactions de rotation. La frontière entre solutions de faible et de moyenne concentration est au voisinage de $c = 50$ γ/ml lorsqu'on est en présence de NaCl M. Lorsque la force ionique des solutions diminue, cette frontière se déplace vers les grandes dilutions.

Dans le domaine des faibles concentrations, on peut grouper les courbes expérimentales l_f (c) en plusieurs classes selon que les fonctions de c correspondantes sont constamment croissantes ou décroissantes ou qu'elles présentent un maximum ou un minimum. Nous allons étudier successivement ces différentes classes de solutions.

1° *Solutions pour lesquelles l_f décroît par dilution.*

En première approximation, ce sont les fractions provenant des prélèvements les plus précoces [1, 3], c'est-à-dire des fractions les plus rapidement solubles lors de la mise en gonflement du gel obtenu par précipitation par l'alcool, qui donnent naissance aux solutions pour lesquelles l_f présente la chute la plus rapide aux faibles concentrations. Les variations de l_f et de l_m (longueur moyenne des ellipsoïdes équivalents les plus grands) en fonction de la concen-

tration sont sensiblement parallèles pour un même échantillon d'ADN.

Les fractions pour lesquelles l_f croît avec c évoluent lentement au cours du temps. Si on les conserve pendant plusieurs mois dans un état relativement concentré (de l'ordre du mg/ml), on constate, lors des dilutions ultérieures, un accroissement de l'amplitude des variations de l_f en fonction de la concentration par rapport à celles obtenues avec les solutions diluées immédiatement après fractionnement.

La figure 1 donne des exemples de variations de l_f (c) et l_m (c) pour une série de solutions à pH 6,8 dans NaCl M. Toutes les solutions d'un même échan-

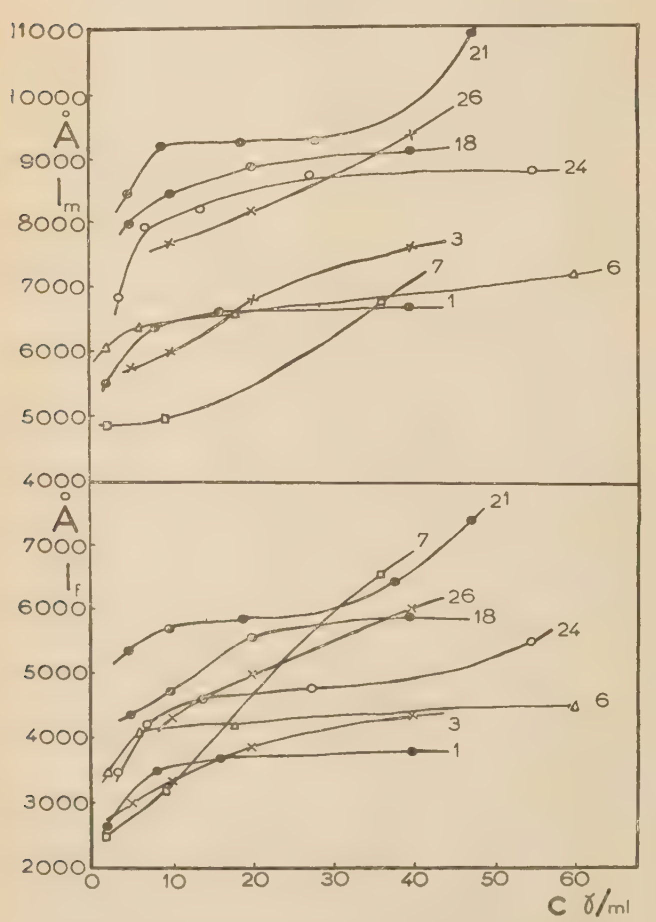


Fig. 1. — Diminution par dilution de la longueur des ellipsoïdes équivalents. (Les numéros des courbes correspondent à ceux des solutions.)

tillon sont préparées par dilutions successives d'une solution initiale dont la concentration est de l'ordre de 200 γ/ml et qui est obtenue elle-même par dilution directe de la solution mère. (Les diverses fractions sont conservées à l'état de solution concentrée dans NaCl M, à 4° C et en présence de traces de chloroforme pour assurer la stérilité du milieu).

Puisque les valeurs expérimentales de l_f sont déduites des mesures des angles d'extinction et que ceux-ci, pour un gradient de vitesse donné, dépendent à la fois des dimensions des particules et de leurs interactions [2], on pourrait penser que la rapide croissance de l_f avec la concentration n'est qu'apparente. Elle ne correspondrait pas à une variation de taille des ellipsoïdes équivalents, mais uniquement à l'accroissement des interactions entre les particules qui ne pourraient plus s'orienter indépendamment les unes des autres dès que la concentration augmente. La taille réelle des ellipsoïdes équivalents serait, dans ce cas, celle correspondant à l'extrapolation de l_f à concentration nulle, soit $(l_f)_0$. S'il en était ainsi, on pourrait [2] calculer les valeurs de $\bar{U}$ (barrière de potentiel moyenne équivalente à l'ensemble des interactions de rotation) et de Π (probabilité pour qu'une particule puisse effectuer spontanément une rotation de 180°) à partir des valeurs de l_f et $(l_f)_0$. Si, par exemple, on fait ce calcul pour les dilutions de la solution n° 2, et en prenant $(l_f)_0 = 3\,000$ Å on trouve qu'aux concentrations 4.10^{-5} g/ml et 8.10^{-5} g/ml les valeurs de $\bar{U}$ sont respectivement kT et 3,45 kT par particule (soit 580 et 2 015 cal/mole) et celles de Π 0,16 et 0,009. Or, pour ces concentrations, les valeurs moyennes des rapports du volume V statistiquement disponible par particule au volume $\mathcal{V}$ de la sphère circonscrite à une particule sont 6,75 et 3,35. En absence de données précises sur la distribution des tailles et sur la forme des particules, V et $\mathcal{V}$ sont calculés, en première approximation, comme si toutes les particules étaient de même taille, égale à celle des plus fréquentes. Leur nombre est déterminé en admettant les relations de Doty [4] entre [η] et M ou, ce qui revient pratiquement au même, ainsi que nous le verrons plus loin, en admettant que chaque particule contient une quantité d'ADN équivalente à celle contenue dans un filament de longueur 4 l_f, de diamètre 20 Å et de densité 1,8. Les très fortes valeurs trouvées pour les interactions de rotation sont d'autant plus invraisemblables qu'on est en présence de NaCl M. Il en est de même dans tous les cas où l'on observe une variation rapide de l_f dans un domaine relativement étroit de faibles concentrations. C'est ainsi qu'avec la solution n° 7, pour une concentration de 3,6 γ/ml et un volume disponible par particule en moyenne 15 fois plus grand que celui de la sphère circonscrite à une particule, on aurait U = 3,3 kT et Π = 0,01. Avec la solution n° 26 pour laquelle $(l_f)_0 = 3\,700$ Å, on trouverait, pour $c = 40$ γ/ml, U = 1,4 kT, soit 830 cal/mole, et Π = 0,095 pour un rapport V/$\mathcal{V}$ voisin de 6. Même avec la solution n° 28 pour laquelle l'ampli-

tude des variations de l_f entre $c = 0$ et $c = 40$ γ/ml ne dépasse pas 25 %, on obtiendrait $\overline{U} = 430$ cal/mole pour $\mathfrak{V}/V = 2,8$, ce qui est fort peu vraisemblable.

On est ainsi obligé d'admettre que, pour les concentrations inférieures à 40 ou 50 γ/ml d'ADN dans NaCl M, les valeurs expérimentales de l_f correspondent à très peu près, à la longueur des ellipsoïdes équivalents aux particules d'ADN les plus fréquentes de chaque solution. Il en résulte que la diminution de l_f aux grandes dilutions observée avec les fractions d'extraction rapide semble correspondre à un racourcissement réel des particules.

La diminution de l_f par dilution ne se produit pas que dans NaCl M; on l'observe également aux forces ioniques plus faibles pour lesquelles le phénomène est d'ailleurs amplifié. C'est ainsi que, lorsque la concentration passe de 40 γ/ml à 10 γ/ml, l_f diminue de 13 % dans le cas de la solution n° 29 et de 20 % dans le cas de la solution n° 30 dont la force ionique est 7 fois plus petite. Dans ce dernier cas également, l'interprétation de cette variation par les seules interactions conduirait à des valeurs invraisemblables de $\overline{U}$ (par exemple, $U = 915$ cal/mole pour $V/\mathfrak{V}=3,4$). Dans l'eau, en absence de sel, on peut observer une diminution considérable de l_f aux faibles concentrations avec des échantillons qui, dans NaCl M, ne présenteraient presque pas de variation. C'est ainsi que pour la solution n° 15, l_f varie du simple au double entre 2 et 15 γ/ml. Si on voulait interpréter cette variation par un simple effet d'interaction, on trouverait pour $c = 14,5$ γ/ml et $V/\mathfrak{V} \approx 24$, $U = 3,1$ kT (soit 1 820 cal/mole) et $\Pi = 0,013$, ce qui est absurde.

Il est à noter que la diminution de l_f par dilution ne devient, en général, très notable que pour des concentrations inférieures à 20 γ/ml. Rappelons qu'au voisinage de $c = 30$ γ/ml des changements de comportement ont été observés pour l'absorption dans l'ultraviolet [5, 6], la constante diélectrique [6] et l'effet KEER [7].

La question qui se pose est celle de la réversibilité de cette variation de l_f. Des prises de la solution n° 28, amenées à 80 γ/ml d'ADN par dilution dans NaCl M, ont été ensuite diluées dans H_2O de façon à obtenir 10 γ/ml d'ADN dans NaCl M/8, puis concentrées par évaporation dans un sac à dialyse jusqu'à obtenir à nouveau 80 γ/ml d'ADN dans NaCl M. Au cours de ces opérations, il y a successivement diminution et augmentation de l_f et l_m ce qui indique que le processus de variation est renversable. Il est à remarquer toutefois qu'il n'y a pas une exacte réversibilité de la variation de ces grandeurs puisque, selon les expériences, les valeurs finales peuvent être plus grandes ou plus petites que les valeurs initiales. On pourrait objecter que l'effet observé est dû aux variations de la force ionique au cours de ces expériences. Pour obvier à cet inconvénient, on peut diluer dans NaCl M puis concentrer en combinant évaporation et dialyse à froid de manière à ce qu'il n'y ait pas accroissement de la force ionique. L'expérience a été effectuée avec la solution n° 33. Les résultats sont comparables aux précédents et confirment la renversabilité du processus. On constate,

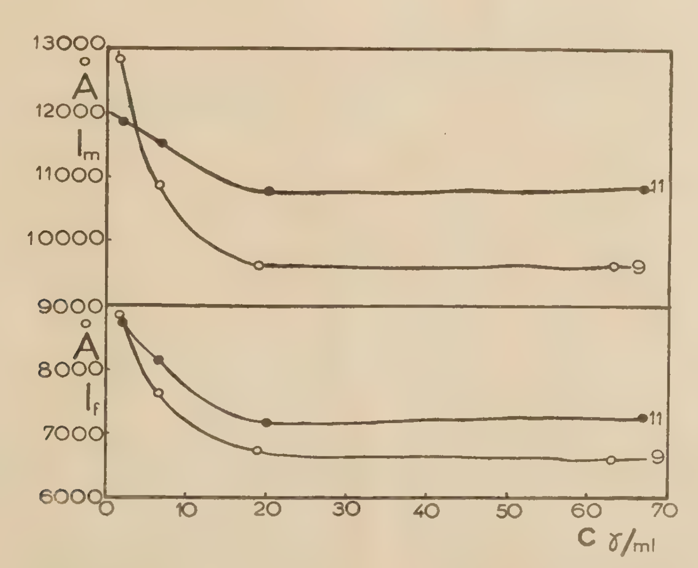


Fig. 2. — Augmentation par dilution de la longueur des ellipsoïdes équivalents. (Les numéros des courbes correspondent à ceux des solutions.)

de plus, qu'une nouvelle dilution de la solution concentrée par évaporation conduit à des valeurs de l_f et l_m nettement plus petites que celles obtenues lors de la dilution de la solution initiale.

2° *Solutions pour lesquelles l_f augmente par dilution.*

Pour certaines fractions de dissolution lente, et contenant en général des particules de grande taille, on observe, par dilutions successives au-dessous de 40 γ/ml, un accroissement progressif de la longueur des ellipsoïdes hydrodynamiquement équivalents aux particules d'ADN. La figure 2 donne quelques exemples de ce comportement. L'amplitude de cet accroissement varie entre 13 et 35 % selon la fraction considérée, l'âge de la solution mère et la force ionique du milieu. D'une façon générale, la diminution de la force ionique favorise l'augmentation de longueur par dilution.

3° *Solutions présentant accroissement et diminution de l_f par dilution.*

Avec des fractions d'ADN de vitesse d'extraction moyenne ou bien avec des fractions d'extraction lente mais pour une force ionique peu élevée ou dans le cas de solutions-mères anciennes il est fréquent d'observer, avec des solutions de plus en plus diluées, d'abord des valeurs plus grandes, puis plus petites, de la longueur des ellipsoïdes équivalents. En général, la diminution de l_f est d'autant plus brusque et se produit pour des concentrations d'autant plus faibles que la fraction considérée est moins précoce (dissolution plus lente et prélèvement plus tardif) et la force ionique plus élevée. Il n'est pas exclu, par suite, que les particules étudiées dans le paragraphe précédent puissent présenter également un effet de décroissance de l_f pour des concentrations nettement inférieures à celles utilisées. Dans le cas présent, la courbe l_f (c) présente un maximum. La figure 3 donne quelques exemples de ce comportement.

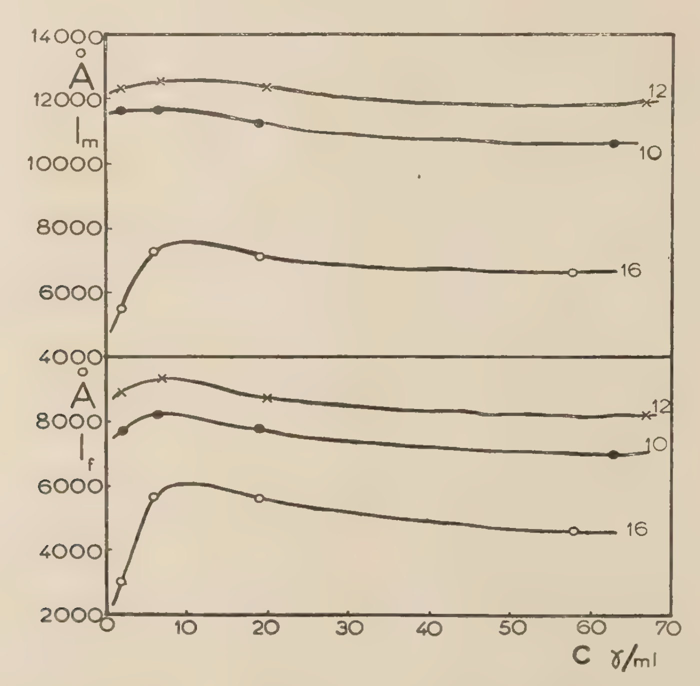


Fig. 3. — Passage de la longueur des ellipsoïdes équivalents par un maximum au cours de la dilution. (Les numéros des courbes correspondent à ceux des solutions.)

Dans certains cas (solutions-mères anciennes, tampon phosphate, dialyse prolongée), au cours de la dilution, la diminution de taille précède l'allongement. La courbe l_f (c) présente alors, dans la région des faibles concentrations, un minimum d'autant plus marqué que la force ionique est plus faible. La figure 4 en donne des exemples. Il n'est pas impossible, par analogie avec les cas précédents, que la dilution à des concentrations encore plus faibles entraine de nouvelles diminutions de l_f; mais la difficulté des mesures aux très grandes dilutions ne permet pas de conclure. Il est d'ailleurs à noter

que ce sont les solutions présentant ce dernier comportement qui manifestent la plus mauvaise reproductibilité des résultats.

L'interprétation des différents types de variation de l_f sera tentée dans la 3e partie de ce travail.

II. — Interactions de rotation entre les particules.

La faible amplitude des variations de l_f et de l_m dans le domaine des concentrations moyennes (50-

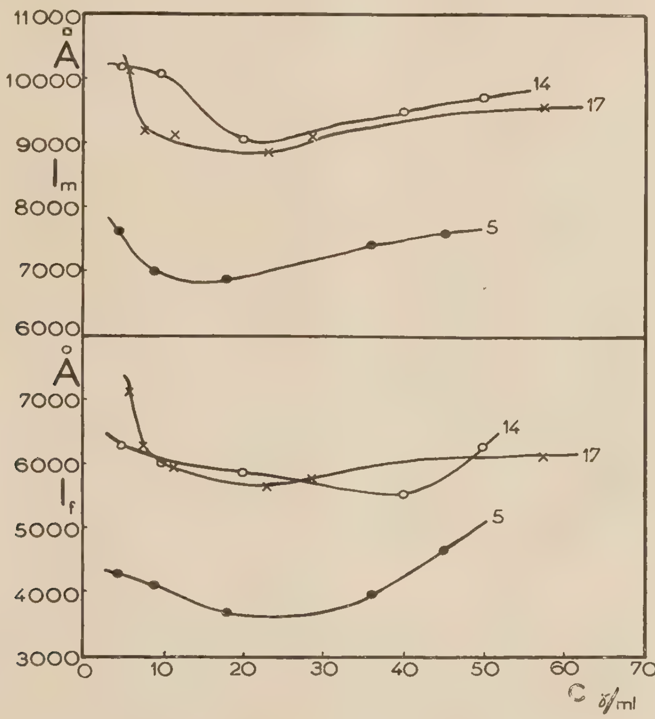


Fig. 4. — Passage de la longueur des ellipsoïdes équivalents par un minimum au cours de la dilution. (Les numéros des courbes correspondent à ceux des solutions.)

TABLEAU II.

Longueur apparente des ellipsoïdes équivalents les plus fréquents et interactions de rotation.

Numéro des solutions	$[l_f]$(Å)	c(γ/ml)	l_f(Å)	$\bar{U} \times 10^{15}$ (c.g.s.)	π
1	5 800	80	6 000	0,75	0,86
		300	7 000	14	0,41
2	7 800	80	8 150	1,1	0,82
		160	8 900	7,65	0,54
5	5 100	90	5 250	0,45	0,9
		180	5 750	6,45	0,57
9	6 500	63	6 600	0,12	0,96
		190	8 250	20,7	0,31
10	6 800	63	7 000	0,45	0,9
		190	7 600	5,7	0,6
12	8 000	67	8 400	1,2	0,82
		200	10 700	28,2	0,23
15	7 600	58	7 950	1,05	0,83
		116	8 750	8,32	0,52
18	6 650	67	6 700	0,05	0,98
		100	7 200	3,15	0,69
		200	8 000	13,4	0,41
22	6 550	95	6 950	1,2	0,82
		190	7 450	7,3	0,55
23	5 600	70	5 750	0,4	0,91
		280	7 500	12,15	0,43

500 γ/ml) suggère que ces variations ne sont qu'apparentes et correspondent à l'effet des interactions entre particules. Les vraies valeurs de l_f et l_m soit $[l_f]$ et $[l_m]$, dans tout ce domaine de concentration seraient celles observées pour des concentrations de l'ordre de 40 à 50 γ/ml. Ainsi, la taille des particules, ou plus précisément celle des ellipsoïdes rigides qui leur sont équivalents au point de vue de l'orientation dans un écoulement, resterait pratiquement constante pour c compris entre 50 et 500 γ/ml.

Le tableau II donne quelques exemples des variations apparentes de l_f ainsi que les valeurs correspondantes de $\overline{\mathrm{U}}$ et de Π calculées avec les mêmes conventions que celles adoptées plus haut. Rappelons que U est la valeur moyenne de la barrière de potentiel (équivalente à l'ensemble des interactions) que devrait franchir une particule pour effectuer une rotation de 180° autour d'un axe passant par le centre de gravité de l'ellipsoïde équivalent et perpendiculaire à son grand axe. Π est la valeur de la probabilité pour qu'une telle rotation s'effectue spontanément en absence d'écoulement ([2]).

La confrontation de tous les résultats expérimentaux obtenus entre 50 et 300 γ/ml montre que l'ordre de grandeur des interactions de rotation entre les particules peut, pour ce domaine de concentration, se mettre sous la forme

$$\mathrm{U} = \mathrm{K}[l_f]^{1,7}c^{2,6}$$

où $[l_f]$ est la valeur vraie de la longueur des ellipsoïdes équivalents les plus fréquents, et K une constante dépendent du solvant. Si on exprime $[l_f]$ en Å, c en γ/ml et U en unités A.γ.s, (1 A.γ.s $= 10^{-22}$ c.g.s.), on obtient pour K les valeurs suivantes : 2,6 10^{-5} dans NaCl M + citrate M/100; 2,9 10^{-5} dans NaCl M + phosphates M/50; 3,7 10^{-5} dans NaCl M/7 + citrate M/700; 3,9 10^{-5} dans NaCl M/10 + citrate M/1 000 et 7,8 10^{-5} dans H_2O.

III. — Polydispersion des ellipsoïdes équivalents.

Dans la 1re partie de ce travail, nous avons défini un taux de polydispersion π en relation avec la fonction de distribution $\nu(l)$ des longueurs des ellipsoïdes équivalents, et donné des relations empiriques permettant d'en obtenir les valeurs à partir de celles de l'angle d'extinction. Ce coefficient est égal au produit de l'aire comprise entre la courbe ν (l) et l'axe des l par le nombre de pics de la courbe $\nu(l)$, lorsqu'on prend comme unités l_f et $\nu(l_f)$; il représente donc la dispersion relative des longueurs des ellipsoïdes équivalents par rapport à la valeur la plus fréquente de celles-ci. Le critère de polydispersion d'une grandeur dépend évidemment de la précision avec laquelle ses valeurs peuvent être connues. Or on a vu que l_f est déterminable à $\pm$ 50 Å près avec la technique utilisée. Il en résulte que, dans le cas de nos expériences la monodispersion stricte des ellipsoïdes hydrodynamiquement équivalents aux particules d'ADN correspond à $\pi = 100/l_f$.

On a vu, dans la première partie, que π varie dans un très large domaine, mais avec une accumulation de valeurs entre 5 et 7. Il ne semble pas qu'il y ait de correspondance simple entre π, c ou l_f pour chaque solution. Tout au plus apparaît-il, pour l'ensemble des systèmes étudiés, un accroissement de la valeur moyenne $\overline{\pi}$ de π lorsque l_f augmente. Malgré l'extrême dispersion des valeurs de π pour une même valeur de l_f, on peut considérer que $\overline{\pi}$ varie de 4,5 à 9,5 lorsque l_f croît de 2 500 à 9 500 Å, avec une valeur stationnaire voisine de 6,5 pour l_f compris entre 4 500 et 7 000 Å.

Si, au lieu d'envisager le taux de polydispersion π, on définit par $\mathcal{L} = \frac{\pi l_f}{100}$ la polydispersion ($\mathcal{L} = 1$ correspond alors à la monodispersion), on trouve que, pour chaque solution, les variations de $\mathcal{L}$ sont beaucoup plus régulières que celles de π. En première approximation, $\mathcal{L}$ et l_f varient dans le même sens en fonction de la concentration, mais l'amplitude des variations relatives diffère notablement d'un échantillon à l'autre. Le tableau III en donne quelques exemples. De plus, malgré la dispersion des résultats qui peut atteindre $\pm$ 20 %, on a sensiblement, pour la valeur moyenne de $\mathcal{L}$, $\overline{\mathcal{L}} = 0{,}08\ l_f - 70$ pour l_f compris entre 3 000 et 8 000 Å.

IV. — Viscosité.

La viscosité des solutions diluées d'ADN a été soit mesurée sous gradient de vitesse constant ($g = 15{,}3$ sec^{-1}), soit, dans certains cas, extrapolée à gradient nul. Il n'y correspond d'ailleurs pas de différence appréciable aux grandes dilutions. Pour toutes les solutions étudiées, nous avons observé une croissance continue de la viscosité réduite $\frac{\eta_{sp}}{c}$ en fonction de la concentration, même en présence de NaCl M. Aucune de nos préparations n'a présenté, aux forces ioniques élevées, le long palier s'étendant jusqu'à près de 100 γ/ml décrit par d'autres auteurs ([8]). Tout au plus, avec certaines solutions (les n° 18 et 20 par exemple) la croissance de la viscosité réduite est-elle lente jusqu'à $c = 50$ γ/ml. Aux très grandes dilutions, la précision des mesures n'est pas suffisante pour pouvoir affirmer l'existence d'un palier; toutefois il semble que, dans certains cas (par exemple avec les solutions n° 3, 5, 8, 10, 18), la visco-

sité réduite reste pratiquement constante jusqu'à $c = 20$ γ/ml.

Nous avons vu plus haut qu'avec certaines fractions d'ADN on observe une rapide diminution de l_f aux grandes dilutions. Nous n'avons jamais trouvé, avec ces mêmes échantillons, une chute correspondante de la viscosité réduite (sauf peut-être un léger effet dans le cas de la solution n° 20); au contraire, on observe parfois un accroissement assez notable de la viscosité réduite par dilution (par exemple avec la solution n° 21).

La viscosité intrinsèque de la plupart des échantillons a été déterminée. Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, la notion d'ellipsoïdes hydrodynamiquement équivalent ne permet pas de rendre compte des valeurs expérimentales de la viscosité intrinsèque d'une manière compatible avec les données des autres techniques. C'est ainsi que l'application, à des particules peu hydratées, de la relation de Simha [9], qui se réduit alors à $[\eta] = 0{,}13\, p^{1,7}$, conduit à des valeurs du rapport d'axes p trop grandes pour être compatibles avec la longueur des ellipsoïdes équivalents (déduite de la biréfringence d'écoulement) et le diamètre minimum exigé par la structure généralement admise pour la molécule d'ADN [10, 11]. Cette contradiction subsiste, même si, pour tenir compte de la polydispersion des solutions [12] et de la part dominante jouée par les particules les plus longues dans la valeur de la viscosité on prend l_m au lieu de l_f comme longueur moyenne des particules, et même si on assimile chaque particule à une seule double chaîne d'ADN alors que la considération des poids moléculaires en exige environ quatre puisque [4, 13] on a sensiblement $M_{[\eta]} \approx 1{,}1\ 10^3\ [\eta]$. La longueur minimum de particule compatible avec p serait pour une seule double chaine $l_p = 20p$; l'expérience conduirait à des valeurs de l_p de 2 à 3 fois plus grandes que l_f.

Si, par contre, on assimile les particules d'ADN, en ce qui concerne leur viscosité intrinsèque, à des ellipsoïdes très hydratés, on est conduit à des valeurs p' du rapport d'axes beaucoup trop petites pour être compatibles avec la haute dissymétrie indiquée par la biréfringence d'écoulement, et à des taux d'hydratation absolument incompatibles avec la faible déformabilité des particules par cisaillement.

Si on assimile les particules d'ADN à des pelotes rigides perméables au solvant, on peut déduire, des valeurs de la viscosité intrinsèque, des valeurs du rayon de giration des particules. Mais, par suite de la polydispersion, ces valeurs ne sont que des valeurs moyennes $\bar{r}$ pondérées en faveur des particules les plus grosses. Si on admet une relation quasi-linéaire entre le poids moléculaire et la viscosité intrinsèque [4, 13], et si on tient compte du fait que la distance quadratique moyenne R entre les extrémités d'une pelote est égale à environ $\sqrt{6}$ fois son rayon de giration, l'utilisation de la relation de Flory et Fox [14] conduit à $r \simeq 7{,}1\ [\eta]^{2/3}$. Avec les mêmes hypothèses, la longueur moyenne de la double chaîne de l'ADN correspondant à une particule est donnée par $L \simeq 5{,}5\ [\eta]$. On peut, dans les mêmes conditions, calculer la longueur l_r de l'ellipsoïde allongé qui

TABLEAU III.

Polydispersion.

Numéro des solutions	c(γ/ml) de	c(γ/ml) à	l_f(Å) de	l_f(Å) à	$\mathcal{L}$ de	$\mathcal{L}$ à
1	2	40	3 200	3 800	175	220
2	5	160	3 000	8 900	155	610
5	4,5	18	4 300	3 700	305	240
	18	180	3 700	7 750	240	500
6	1,8	180	3 450	5 350	165	325
8	5	120	4 400	8 550	345	845
9	1,9	63	8 800	6 550	805	395
11	2	200	8 700	6 750	595	555
13	20	200	9 300	8 650	980	850
14	5	40	6 300	5 550	550	355
	40	100	5 550	6 600	355	500
17	5,8	23	7 150	5 650	465	365
	23	115	5 650	6 200	365	450
21	4,75	95	5 350	7 850	340	610
23	3,5	280	4 700	7 500	290	460
24	3,5	110	3 450	5 650	250	415
26	10	40	4 300	6 000	305	340
28	10	80	3 800	5 150	255	335
29	10	80	3 800	5 050	255	385
31	10	180	3 150	6 600	200	365

aurait même rayon de giration que la pelote; il vient $l_r \simeq 21,5\ [\eta]^{2/3}$. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

N° des solutions	$[\eta]$	$(l_f)_0$ (Å)	$(l_m)_0$(Å)	p	l_p (Å)	$\overline{M}_{[\eta]}.10^{-6}$	$\overline{L}$ (Å)	$\overline{r}$ (Å)	$\overline{R}$ (Å)	l_r (Å)
1	5 100	3 700 (*)	6 600 (*)	510	10 250	5,6	28 000	2 100	5 100	7 150
3	5 750	4 350 (*)	7 600 (*)	540	10 800	6,3	31 500	2 250	5 550	7 850
4	6 400	4 450	8 300	575	11 500	7,05	35 200	2 450	6 000	8 450
11	11 500	8 900	12 000	815	16 250	12,65	63 300	3 600	8 800	12 400
14	11 000	6 500	10 500	795	15 700	12,1	60 500	3 500	8 400	11 800
16	5 600	5 750	7 300	530	10 650	6,15	30 800	2 200	5 450	7 700
19	8 750	6 000	9 300	690	13 850	9,6	48 000	3 000	7 400	10 400
21	9 800	7 400 (*)	11 100 (*)	740	14 800	10,8	54 000	3 200	7 850	11 100
23	4 700	4 600	7 600	480	9 550	5,15	25 700	2 000	4 950	6 900
25	5 350	4 050	7 300	520	10 350	5,9	29 500	2 150	5 300	7 500
27	5 950	4 200	7 950	605	12 100	6,5	32 500	2 350	5 700	8 050
28	5 000	3 850	7 150	500	9 950	5,5	27 500	2 050	5 050	7 150
32	5 000	3 250	6 550	500	9 950	5,5	27 500	2 050	5 050	7 150

[Les valeurs marquées d'une astérique correspondent à l'extrapolation à concentration nulle sans tenir compte de la brisure des courbes $l_f(c)$ et $l_m(c)$].

courbe $l_m(c)$. Cette similitude des rayons de giration, qui pourrait être considérée comme une simple coïncidence numérique ([15]), nous aidera, au contraire, à préciser les notions de pelote et d'ellipsoïde équivalents aux particules d'ADN.

On constate que les valeurs de l_r et l_m sont presque identiques, ce qui indique que les ellipsoïdes hydro-

TABLEAU V

Variation de la viscosité en fonction de la concentration et énergie potentielle d'interaction.

N° des solutions	$[l_f]$ (Å)	$\overline{r}$ (Å)	$c(\gamma/ml)$	η_{rel}	$\overline{W} \times 10^{16}$ (c.g.s.)
2	4 350	2 250	50	1,32	0,265
			100	1,755	0,81
			200	2,95	2,12
4	4 450	2 450	45	1,355	0,285
			90	1,81	0,755
			180	3,06	2,015
11	7 000	3 400	50	1,64	0,24
			100	2,61	1,1
			200	5,35	2,75
14	6 500	3 500	40	1,5	0,3
			50	1,71	0,32
			100	2,635	1,21
			200	5,33	2,9
19	6 000	3 000	23,8	1,23	0,11
			47,5	1,47	0,225
			95	2,105	0,8
			190	3,72	2,2
21	7 400	3 200	47,5	1,465	0,15
			95	2,065	0,62
			190	3,845	1,98
25	7 000	2 800	40	1,255	0,28
27	6 000	2 500	40	1,25	0,18
28	5 000	2 400	80	1,515	0,46
32	3 250	2 050	45	1,265	0,225
			90	1,64	0,76

dynamiquement équivalents aux particules en ce qui concerne leur orientation ont même rayon de giration que les pelotes rigides équivalentes aux mêmes particules en ce qui concerne leur coefficient de friction. Remarquons que, pour les solutions présentant une chute de l_f ou de l_m aux très grandes dilutions, les correspondances précédentes subsistent si l'on effectue l'extrapolation de l_m à concentration nulle sans tenir compte de la brisure de la

V. — Interactions de translation entre les particules.

Nous avons vu dans la 1[re] partie de ce travail ([2]) que, pour un gradient de vitesse donné, la variation, en fonction de la concentration, d'une suspension d'ellipsoïdes ou de pelotes rigides peut être exprimée à partir de la valeur moyenne U de la barrière de potentiel que doit franchir une particule pour effec-

tuer une rotation de 180° autour d'un axe passant par son centre de gravité et perpendiculaire à sa plus grande dimension, et de la valeur moyenne $\overline{W}$ de l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules voisines dans la solution au repos.

Pour $c \leqslant 200$ γ/ml, U est toujours inférieur à kT, et il en résulte que

$$\eta \simeq \eta_0(1 + c[\eta]_g)e^{\frac{\overline{W}(c)}{kT}}$$

où c est la concentration pondérale en g/ml, η_0 la vicosité du solvant et $[\eta]_g$ la viscosité intrinsèque en ml/g pour le gradient de vitesse g. Le tableau V donne quelques valeurs expérimentales de la viscosité relative pour $g = 15{,}3\ s^{-1}$ et les valeurs correspondantes de $\overline{W}$. On constate que les valeurs de $\overline{W}$ sont nettement plus petites que celles de $\overline{U}$ et que, d'autre part, W(c) varie plus lentement que $\overline{U}$ (c) avec la concentration et la longueur des ellipsoïdes équivalents. Malgré une assez grande dispersion des résultats, l'ordre de grandeur de $\overline{W}$ (c) pour les solutions dans NaCl M est donné par

$$\overline{W}(c) \simeq 5.10^{-7} l_f c^{1,75} \quad \text{ou} \quad \overline{W}(c) \simeq 1{,}4.10^{-5}\,\overline{r}^{\,0,65} c^{1,75}$$

c étant exprimé en γ/ml, l_f et $\overline{r}$ en Å et $\overline{W}$ en unités Å.γ.s.

VI. — Anisotropie des particules.

Dans la première partie de ce travail, nous avons vu comment on peut déduire des mesures de biréfringence d'écoulement la valeur moyenne du facteur optique $G_1 - G_2$ et, par suite, celle de l'anisotropie propre des ellipsoïdes hydrodynamiquement équivalents aux particules de chaque solution $\overline{A} = \frac{2(n_1 - n_2)}{n_1 + n_2}$. Nous avons fait ces déterminations pour toutes les préparations étudiées. Pour les concentrations moyennes (30 γ/ml $< c <$ 200 γ/ml) $\overline{A}$ est à peu près indépendante de la concentration et varie relativement peu (± 0,01) avec la nature de l'échantillon et du tampon. Par contre, aux très grandes dilutions, on observe un rapide accroissement de l'anisotropie.

Si l'on prend les moyennes des valeurs de l'anisotropie relatives à tous les spécimens examinés, on trouve pour $\overline{A}(c)$ les valeurs suivantes :

c =	1 γ/ml	2	5	10	20	40	80	160
A =	— 0,118	— 0,099	— 0,084	— 0,077	— 0,072	— 0,069	— 0,069	— 0,069

Par contre, aucune correspondance systématique n'a pu être mise en évidence entre les variations de $\overline{A}$ et celles de l_f ou l_m, non plus d'ailleurs qu'une relation de $\overline{A}$ avec d'autres propriétés des échantillons étudiés, telles que la viscosité intrinsèque, la polydispersion ou la vitesse de dissolution.

Dans la 3e partie de ce travail, nous examinerons les effets du chauffage, du traitement mécanique et des variations du pH ainsi que de la force ionique, sur les divers paramètres caractéristiques des particules d'ADN en solution. Nous procèderons ensuite à la discussion générale des résultats et nous tenterons de les interpréter.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Barbu et M. Joly. — *Bull. Soc. Chim.* Belges 1956. **65**, 17.
(2) E. Barbu et M. Joly. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 951.
(3) E. Barbu et M. Joly. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 416.
(4) P. Doty. — *Proc. 3nd Int. Congress Biochem.* (Academic Press. N.-Y. 1956), 135.
(5) J. Pouyet, G. Scheibling et H. Schwander. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 716.
(6) M. Rey-Dhaussy. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 150.
(7) H. Benoit. — *J: Chim. Phys.*, 1951, **48**, 612.
(8) J.A.V. Butler, B.E. Conway et D.W.F. James. — *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 612.
(9) J.N. Mehl, J.L. Oncley et R. Simha. — *Science*, 1940, **92**, 132.
(10) J.D. Watson et F.H.C. Crick. — *Nature*, 1953, **171**, 737.
(11) F.H.C. Crick et J.D. Watson. — *Proc. Roy. Soc.*, A 1954, **223**, 80.
(12) J.B. Donnet. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 363.
(13) P. Doty. — *Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 251.
(14) P.J. Flory et T.G. Fox. — *J. Polym. Sci.*, 1951, **13**, 1904.
(15) M.E. Reichmann. S.A. Rice, C.A. Thomas et P. Doty. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3 047.

N° 71. — SECONDS COEFFICIENTS DU VIRIEL DU BENZÈNE, DU CYCLOHEXANE, ET DE LEUR MÉLANGE ET THÉORIES DES SOLUTIONS,

par F. G. WAELBROECK (*).

[*Laboratoire de Chimie-Physique, Université Libre de Bruxelles.*]

(*Manuscrit reçu le* 20-4-57.)

SOMMAIRE

On a mesuré les seconds coefficients du viriel du benzène, du cyclohexane, et de leur mélange, entre 42 et 75° C. Les corps purs obéissent avec une bonne approximation à la loi des états correspondants. Si l'intéraction mutuelle conduit à la même loi, et si le diamètre de collision benzène-cyclohexane est égal à la moyenne arithmétique des diamètres de collision du benzène et du cyclohexane, l'énergie d'intéraction des deux molécules différentes doit être égale (à mieux que 1 % près) à la moyenne arithmétique (ou géométrique) des énergies d'intéraction des corps purs. Ceci est en contradiction avec les prédictions de la théorie des solutions conformes de LONGUET-HIGGINS, qui est une théorie du premier ordre en les différences des diamètres de collision et des énergies d'intéraction. Il faut donc, pour interpréter les propriétés de ce mélange, tenir compte des termes du second ordre, et d'ordres supérieurs.

I. — Plusieurs auteurs (1,2,3), ont récemment utilisé la mécanique statistique pour interpréter les propriétés thermodynamiques des solutions non-électrolytiques de molécules sphériques et quasi-sphériques de dimensions voisines.

On retrouve, au départ de chacun de ces essais, certaines mêmes hypothèses « classiques » :

1) On suppose que les substances obéissent à la loi des états correspondants (4); c'est-à-dire que les potentiels d'intéraction ε_{ij} de deux molécules semblables ($i = j$), ou différentes, du mélange sont du type :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon^*_{ij}\varphi(r/r^*_{ij}) \tag{1}$$

où ε^*_{ij} et r^*_{ij} fixent la position du minimum de la courbe d'intéraction $\varepsilon_{ij} = f(r)$; r est la distance entre les deux molécules, et la fonction φ est la même pour les deux corps purs, et pour l'intéraction mutuelle des deux molécules différentes. Cette hypothèse implique aussi, du moins sous sa forme élémentaire, que la température est suffisamment élevée pour rendre les effets quantiques négligeables, et que les fonctions de distribution internes des molécules (rotation, vibration, etc...) ne sont pas modifiées lors du passage de la phase gazeuse à la phase liquide, ou au cours du mélange.

2) Pour des molécules de dimensions voisines, on admet, par analogie avec les propriétés des sphères dures, qu'on a la moyenne arithmétique :

$$r^*_{AB} = (r^*_{AA} + r^*_{BB})/2 \tag{2}$$

Dans la théorie des « solutions conformes » qu'il a développée, LONGUET-HIGGINS (1) a défini deux paramètres, f_{ij} et g_{ij}, tels que :

$$f_{ij} = \varepsilon^*_{ij}/\varepsilon^*_{ii} \qquad g_{ij} = r^*_{ij}/r^*_{ii} \tag{3}$$

où un couple ii est choisi arbitrairement comme couple de référence. Il définit comme « conformes » toute solution de molécules sphériques ou quasi-sphériques pour lesquelles f_{ij} et g_{ij} diffèrent à peine de l'unité, pour tous les couples de molécules i et j possibles dans la solution. On peut alors se limiter aux termes du premier ordre, dans le développement de l'énergie libre de la solution en série de puissances de (f_{ij}-1) et de (g_{ij}-1).

L'avantage de cette théorie est que les termes du premier ordre sont indépendants de la structure de la solution, et qu'il n'est pas nécessaire de faire appel à un des modèles (actuellement encore assez grossiers) de l'état liquide pour calculer les propriétés du mélange.

La théorie ne permet pas de prévoir en dehors de quelles limites des paramètres f_{ij} et g_{ij} une solution cesse d'être conforme, car pour calculer les termes du second ordre en (f_{ij}-1) et (g_{ij}-1), il faut faire appel, du moins dans une certaine mesure, à un modèle de l'état liquide.

Toutes les propriétés thermodynamiques des solu-

(*) Attaché à l'Institut Belge des Hautes Pressions.

tions conformes sont proportionnelles au paramètre d_{AB}, caractéristique du mélange des molécules A et B, et qui mesure l'écart entre ε^*_{AB} et la moyenne arithlétique de ε^*_{AA} et ε^*_{BB} :

$$d_{AB} = 2f_{AB} - f_{AA} - f_{BB}. \quad (4)$$

La théorie s'applique aussi bien aux gaz qu'aux liquides. On peut donc, en principe, déterminer d_{AB} dans un mélange gazeux (où les hypothèses des solutions conformes doivent être une excellente approximation), et utiliser cette valeur pour prédire les propriétés des solutions liquides. On ne connaît pas malheureusement, jusqu'ici de solution dont les propriétés thermodynamiques soient bien connues en phase liquide, pour laquelle f_{ij} et g_{ij} soient voisins de l'unité, et dont la valeur de d_{AB} ait été mesurée en phase gazeuse avec une précision suffisante. Aussi LONGUET-HIGGINS a-t-il dû inverser le problème, et calculer d_{AB} à partir de différentes propriétés d'excès rentes, être de signe opposé. Cette conclusion assez surprenante a été confirmée expérimentalement par MATHOT et DESMYTER pour le mélange néopentane-tétrachlorure de carbone [5], et par MATHOT, STAVELEY, YOUNG et PARSONAGE, pour le mélange monoxyde de carbone-méthane [6]. Ces deux mélanges ne répondent cependant pas à la définition des solutions conformes, car f_{jj} diffère fort de l'unité.

Il nous a paru utile [7], pour mieux comprendre les propriétés des solutions, de choisir une solution aussi « conforme » que possible, mais présentant néanmoins des propriétés thermodynamiques d'excès importantes, et de mesurer la valeur de d_{AB} en phase gazeuse. Ceci afin de déterminer l'importance relative des termes du premier et du second ordre. Parmi les solutions dont les propriétés thermodynamiques sont connues, le mélange benzène-cyclohexane répond le mieux à ces exigences. Pour ce mélange, la valeur de d_{AB} déduite de la théorie des solutions conformes est de — 0,065 environ (Tableau I).

TABLEAU I

Valeurs de d_{12} déduites, par la théorie des solutions conformes [1], des propriétés thermodynamiques d'excès du mélange benzène-cyclohexane. ΔV_e, ΔH_e, ΔG_e, ΔS_e, volume, enthalpie, énergie libre, et entropie d'excès respectivement.

Propriété d'excès	ΔV_e	ΔH_e		ΔG_e	ΔS_e
d_{12}	— 0,077	— 0,066 (*)	— 0,059 (**)	— 0,039	— 0,091

(*) Par l'équation $\Delta H_e = \Delta G_e - T\Delta S_e$.
(**) A partir de la chaleur de mélange expérimentale.

d'une même solution liquide ; l'accord entre les valeurs de ce paramètre qu'on déduit des différentes grandeurs d'excès a servi de critère quant à la validité de la méthode (tableau I).

La théorie des solutions développée par PRIGOGINE et ses collaborateurs [2,3] (P. et Al), cherche à calculer directement les termes du second ordre dans le développement en série de l'énergie libre. Dans sa forme initiale, cette théorie était limitée par la validité du modèle cellulaire de LENNARD-JONES, sur lequel elle était basée. Plus récemment, PRIGOGINE, BELLEMANS et ENGLER [3] ont développé une nouvelle approche à la théorie des solutions, qui se base principalement sur le théorème des états correspondants, qui ne retient, du modèle cellulaire, que l'hypothèse d'un champ moyen agissant sur chaque molécule, mais évite celle, plus arbitraire, de la « cage ». Cette méthode retrouve aux limites (dimensions et intéractions voisines) les propriétés des solutions conformes.

Les deux essais de P. et Al. conduisent à des résultats qualitativement identiques mais qui diffèrent profondément de ceux de la théorie des solutions conformes : loin d'être proportionnelles les unes aux autres, les grandeurs d'excès prédites par la théorie de P. et Al. peuvent même, pour des molécules de dimensions voisines et d'énergies d'intéraction diffé-

II. — A des pressions suffisamment basses pour que les termes de l'ordre de n^2/V^2 soient négligeables, l'équation d'état d'un gaz pur peut s'écrire

$$pV/n_A RT = 1 + B_{AA}.n_A/V \quad (5)$$

et celle d'un mélange à deux constituants :

$$pV/(n_A + n_B)RT = 1 + B_m(n_A + n_B)/V \quad (6)$$

où

$$B_m = x^2_A.B_{AA} + 2x_A x_B.B_{AB} + x^2_B.B_{BB} \quad (7)(*)$$

p est la pression, n_A et n_B les nombres de moles des constituants A et B introduites dans le volume V. R [= 82,0567 cm^3.atm/deg^{-1}/mole^{-1} [8]] la constante des gaz, x_A et x_B sont les titres molaires des constituants A et B ; B_{AA} et B_{BB} les seconds coefficients du viriel des corps purs ; B_m le second coefficient du viriel apparent du mélange, et B_{AB} le second coefficient du viriel mutuel, c'est-à-dire le coefficient du viriel que manifesterait une substance hypothétique dont le potentiel intermoléculaire serait décrit par la même courbe que celle qui représente l'intéraction des molécules A et B.

(*) Équation valable lorsque les molécules sont distribuées au hasard, sans formation préférentielle de couples AA, BB, ou AB, hypothèse justifiable pour ces substances à l'état gazeux et aux basses pressions.

Pour déterminer univoquement ε^* et r^* de la variation du second coefficient du viriel avec la température, il faut faire certaine mesures de B au voisinage de la température de Boyle. Ceci ne peut être réalisé pour le benzène et le cyclohexane qui se décomposent avant que cette température soit atteinte. On peut pourtant, en se basant sur les deux hypothèses « classiques » des théories des solutions, qui ont été indiquées ci-dessus, déterminer la valeur de d_{AB} à partir des coefficients du viriel du mélange (9) :

Il résulte des états correspondants que les coefficients du viriel des corps purs B_{AA} et B_{BB}, et le coefficient du viriel mutuel B_{AB}, exprimés en coordonnées réduites en fonction de la température réduite kT/ε^* doivent obéir à la même loi :

$$B_{AA}/r^{*3}_{AA} = \Phi(kT/\varepsilon^*_{AA}); \qquad B_{BB}/r^{*3}_{BB} = \Phi(kT/\varepsilon^*_{BB});$$
$$B_{AB}/r^{*3}_{AB} = \Phi(kT/\varepsilon^*_{AB}) \qquad (8)$$

où Φ est une fonction universelle.

Le point critique étant un point singulier, on doit avoir en outre :

$$V^{cr}_{ij} = K . r^{*3}_{ij} \quad \text{et} \quad T^{cr}_{ij} = K'\varepsilon^*_{ij} \quad i, j = \text{A ou B}) \qquad (9)$$

K et K′ sont des constantes indépendantes, dans cette hypothèse, de la nature des molécules i et j. T^{cr}_{ii} et V^{cr}_{ii} sont la température et le volume critique du constituant pur i. T^{cr}_{ij} et V^{cr}_{ij} $(i \neq j)$ les coordonnées du point critique de la substance hypothétique qui aurait une courbe d'intéraction identique à celle de la molécule i avec la molécule différente j. On peut donc écrire, si les substances obéissent aux états correspondants :

$$B_{AA}/V^{cr}_{AA} = \Phi'(T/T^{cr}_{AA}) \qquad B_{BB}/V^{cr}_{BB} = \Phi'(T/T^{cr}_{BB})$$
$$B_{AB}/V^{cr}_{AB} = \Phi'(T/T^{cr}_{AB}) \qquad (10)$$

Si l'on suppose que r_{AB} est donné par (2), et en utilisant la définition de d_{AB} (4) et l'équation (10) :

$$V^{cr}_{AB} = [(V)^{cr\,1/3}_{AA} + (V^{cr}_{BB})^{1/3}]^3/8 \qquad (11)$$

et

$$T^{cr}_{AB} = (1 + d_{AB}/2)(T^{cr}_{AA} + T^{cr}_{BB})/2 \qquad (12)$$

Il fallait donc : i) mesurer les coefficients du viriel des substances pures; vérifier si les courbes expérimentales des coefficients du viriel réduits, portés en fonction de la température réduite, se superposent, et déduire la fonction Φ' qui apparaît en (10). ii) mesurer B_m, et en déduire B_{AB}, T^{cr}_{AB} par (10) et (11) et enfin d_{AB} par (12).

III. — Nous avons construit un appareil à volume constant (*) (fig. 1) analogue à celui d'Eucken et Mayer (1). Cet appareil présente sur ceux à volume variable (de Boyle) l'avantage d'être moins sensible aux adsorptions (rapport volume/surface plus élevé) et d'être plus précis aux faibles pressions. Son inconvénient est que la précision dépend du degré de pureté des substances utilisées, mais en effectuant les mesures sur les corps purs et sur le mélange dans les mêmes conditions expérimentales, on élimine pratiquement cette erreur, du moins dans la mesure où elle pourrait fausser les conclusions relatives à d_{AB}.

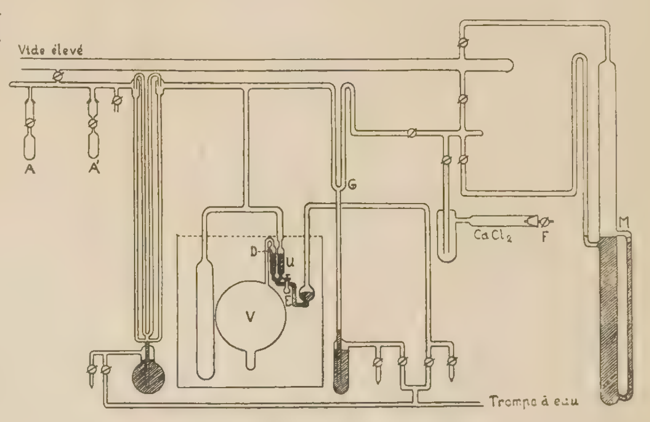


Fig. 1. — Schéma de l'appareil expérimental (cf. texte).

Des échantillons très purs de benzène (C_6H_6) et de cyclohexane (C_6H_{12}) ont été obtenus au bureau des Étalons de Bruxelles. Ils ont été dégazés par des distillations répétées sous vide élevé, aux températures de l'air liquide et de la neige carbonique, déshydratés par des séjours répétés sur des miroirs de sodium, puis distillés et pesés dans des ampoules évacuées.

L'ampoule A (éventuellement deux ampoules lorsqu'on étudie un mélange) est disposée sur l'appareil, et son contenu distillé vers le ballon en pyrex V. A la fin de la distillation, on maintient la base du ballon dans l'air liquide, et on élève le mercure dans l'appareil de O (U) jusqu'au niveau exact de la pointe en tungstène D. On ferme alors le robinet E, et on note la température ambiante (ceci permet de calculer ultérieurement la correction provenant de la dilatation du mercure dans l'appareil de O).

Un thermostat à eau est placé autour de l'appareil, et portée à une température telle que la totalité de la substance en V soit volatilisée. La pression à l'intérieur du ballon est compensée par l'introduction d'air sec à travers le robinet F, jusqu'à ce que le ménisque de mercure atteigne de nouveau la pointe D.

(*) On pourrait aussi (11) mesurer le volume de mélange à pression constante de quantités égales des deux substances, cette méthode fournit une valeur extrêmement précise de $\beta = 2B_{AB} - B_{AA} - B_{BB}$, mais présente l'inconvénient que l'appareil de mesure ne permet pas de déterminer B_{AA} et B_{BB}. Il faut donc connaître indépendamment, et avec une précision suffisante les coefficients du viriel des corps purs, ce qui n'est pas le cas du benzène et du cyclohexane.

Un réglage fin de la pression de compensation est obtenu en élevant ou en abaissant légèrement le niveau de mercure dans la partie inférieure de la vanne G.

La pression est lue au manomètre M (22 mm de diamètre intérieur) au moyen d'un cathétomètre de la « Precision Tool and Instrument Company » auquel on a adjoint un niveau d'eau plus sensible. Le manomètre est enfermé dans une boîte en fibre de bois munie de vitres, et à l'intérieur de laquelle la température variait de moins de 0,1° C au cours d'une expérience. Une fenêtre mince coulisse à l'arrière du manomètre, pour éviter les réflexions de lumière sur la partie supérieure du ménisque.

Après avoir noté la pression, la température du thermostat était élevée ou abaissée, et une nouvelle expérience entreprise.

On peut réécrire (5) sous la forme :

$$B = -V/n(1 - pV/nRT) \qquad (13)$$

Le terme $(1 - pV/nRT)$ varie, pour nos expériences, entre 0,011 et 0,022 (13) ; une erreur relative de 10^{-4} sur pV/nRT entraîne donc une incertitude de l'ordre de 1 à 0,5 % sur B. Les erreurs résultant du facteur V/n sont de 50 à 100 fois moins importantes, et pratiquement négligeables.

Le volume V du ballon a été étalonné en pesant l'eau bi- et tri-distillée qui le remplit à une température donnée (± 0,05° C). Le volume du capillaire, et le petit volume (environ 1 cm³) demeurant au-dessus du ménisque de mercure dans l'appareil de 0 ont été mesurés avec du mercure et de l'eau distillée. Les volumes de ménisques, les facteurs de poussée, les densités de l'eau et du mercure ont été calculés d'après les *International Critical Tables* [12]. La dilatation thermique du ballon en pyrex a été déduite des mesures de BUFFINGTON et LATIMER [13]. La contraction du ballon, lorsqu'il était évacué de la pression atmosphérique jusqu'à une pression négligeable a été mesurée. Elle vaut 0,14 cm³/atm⁻¹, en accord avec les mesures de ROPER [14] sur ses ballons en pyrex. Un contrôle du volume du ballon, à la fin des expériences, a donné une valeur inférieure de 0,14 cm³ au volume initial, indiquant que la contraction irréversible qui se serait éventuellement produite est de l'ordre de nos autres *incertitudes expérimentales sur* V, que nous évaluons à ± 0,07 cm³, soit ± 0,0035 %.

Les quantités de substances ont été pesées à ± 0,1 mg, d'où une incertitude de ± 0,006 à ± 0,003 % selon que de 1,6 à 3,4 g de substances ont été utilisés (*). Des traces d'impuretés de masses moléculaires voisine de celle du benzène ou du cyclohexane n'introduisent pas d'erreur importante sur la détermination du nombre n de moles utilisées. Mais des quantités, même très faibles d'impuretés légères (H_2O, CO_2, air) pourraient causer des erreurs significatives sur n ; c'est ce qui justifie les précautions que nous avons prises pour éliminer ces substances.

La température du thermostat a été mesurée à ± 0,01° C près au moyen d'un thermomètre à mercure, qui avait été étalonné par rapport à un thermomètre à résistance standard du Bureau des Étalons de Bruxelles. On a utilisé la valeur 273, 160 ± 0,010° K [8] pour la température du point de fusion de la glace. D'où une incertitude totale de ± 0,02° K sur la température, soit ± 0,06 %.

L'échelle du cathétomètre a été étalonnée à 20° C sur une machine à diviser de la Société Génevoise. La dilatation thermique de l'échelle en bronze a été calculée en prenant la valeur 19.10^{-6} deg^{-1} pour le coefficient de dilatation thermique de ce matériau. Celle du mercure dans le manomètre à partir des densités indiquées dans les *International Critical Tables* [12]. La correction due à la dilatation du mercure dans l'appareil de 0 a été calculée à partir de mesures préalables du volume de mercure compris en-dessous de la pointe en tungstène, lorsque les ménisques étaient au même niveau dans les deux branches du tube en U; de déterminations du diamètre de ce tube et de la différence entre la température à laquelle le mercure a été amené initialement jusqu'à la pointe en tungstène, et la température de l'expérience. On a enfin supposé que la vapeur de mercure était à l'équilibre à la température du ballon. Nous admettons que l'erreur totale sur une mesure de la pression est de ± 0,05 mm Hg., soit de 0,026 à 0,012 % selon que l'on a travaillé avec 1,6 ou 3,4 g de substance.

Pour évaluer l'incertitude sur B_{AA}, B_{BB}, B_{AB} et d_{AB}, il faut tenir compte de ce que les erreurs expérimentales n'ont pas toutes le même effet :

i) Plusieurs mesures de pression et de température ont été effectuées au cours de chacune des expériences que nous avons effectuées à chaque température. On doit s'attendre à ce que l'erreur probable sur ces grandeurs soit inférieure à l'erreur maximum possible indiquée ci-dessus.

ii) Par contre, deux ou trois pesées seulement ont été faites pour chaque groupe de 15 expériences environ, ce nombre est trop restreint pour qu'on puisse compter sur une compensation statistique.

iii) On a enfin les erreurs systématiques sur des grandeurs déterminées une fois pour toutes pour l'ensemble des expériences : volume du ballon, étalonnage de l'échelle du cathétomètre, correction due à la dilatation du mercure dans l'appareil de 0; indétermination sur le point de fusion de la glace, et enfin les erreurs, difficiles à évaluer quantitativement, provenant d'impuretés résiduelles. Ces erreurs systématiques causent une incertitude sur les valeurs absolues

(*) Pour calculer n, on a utilisé les valeurs 1,018 et 12,010 pour les poids atomiques de l'hydrogène et du carbone.

des coefficients du viriel B_{AA}, B_{BB}, B_m que nous mesurons; elles s'éliminent partiellement dans le calcul de B_{AB}, et entièrement dans la détermination de d_{AB}, pour autant que la valeur de n ne varie pas trop d'une expérience à l'autre.

On évalue ainsi que l'incertitude sur les valeurs

TABLEAU II

Seconds coefficients du viriel du benzène (C_6H_6) et du cyclohexane (C_6H_{12}) en fonction de la température. Entre parenthèses, nombre d'expériences effectuées; les limites d'erreurs indiquées sont les écarts moyens à la moyenne.

T(° C)		$B(C_6H_6)$ cm³ mole⁻¹			$B(C_6H_{12})$ cm³ mole⁻¹	
42°				(1)	1 518	
47°				(2)	1 435	± 8,5
50°				(2)	1 382	± 13,5
55°				(2)	1 355	± 16,0
58°	(2)	1 126	± 6,5	(2)	1 301	± 2,5
60°	(7)	1 117	± 11,5	(6)	1 268	± 13,3
62°	(1)	1 103				
85°	(5)	1 088	± 2,1	(6)	1 236	± 10,7
68°	(2)	1 054	± 10,5			
70°	(7)	1 035	± 10,7	(8)	1 180	± 10,0
75°	(5)	1 011	± 8,6	(4)	1 171	± 3,1

TABLEAU III

Coefficients du viriel mutuels B_{12} pour le mélange C_6H_6 — C_6H_{12}. Les quatre séries de mesures ont été faites sur des mélanges quasi-équimoléculaires. Pour calculer B_{12} à 55° C, on a extrapolé le coefficient du viriel du benzène au moyen de la courbe (a), (fig. 2).

T(°C)		B_{12}	
55	(3)	1 227	± 30
60	(9)	1 203	± 23
65	(16)	1 158	± 12
70	(9)	1 109	± 20
75	(5)	1 075	± 9

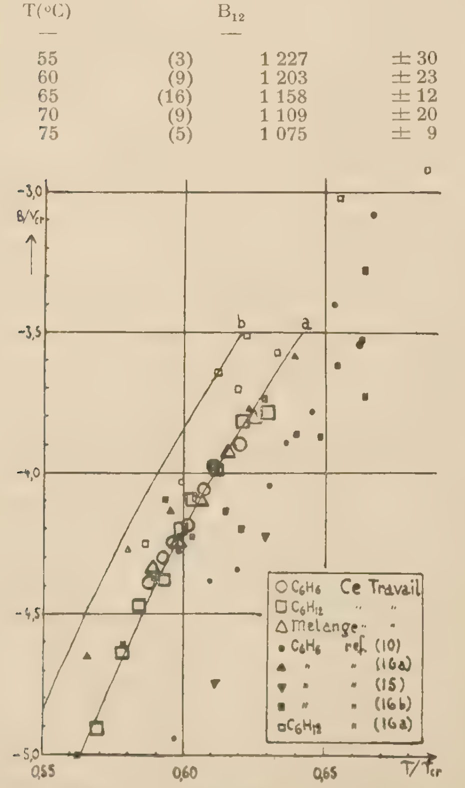


Fig. 2. — Coefficients du viriel réduits en fonction de la température réduite. Les constantes critiques utilisées V_{cr} et T_{cr} sont celles indiquées par K.A. Kobe et R.E. Lynn, Jr. Chem. Revs 1953, 52, 117.

de B_{AA} et B_{BB} (tableau II) et B_m est de 10 à 14 cm³ mole $^{-1}$.

L'erreur sur B_{AB} vaut deux fois l'erreur sur B_m plus la demi-somme des erreurs sur B_{AA} et B_{BB}. Par suite de la compensation partielle des erreurs systématiques (cf. *iii*, ci-dessus), l'erreur probable sur les valeurs de B_{AB} (tableau III) est de l'ordre de 2,4 %, soit de 30 cm³ par mole.

A des températures nettement inférieures à la température critique, pour des molécules organiques non polaires, la dépendance de $B^*(= B/V^{cr})$ en fonction de $T^*(= T/T^{cr})$ est rendue avec une bonne approximation par une loi du type: $B^* = T^{*-m}$ avec m compris entre 2 et 2,4. C'est-à-dire qu'une erreur de 2,4 % sur B^*_{AB} entraîne une incertitude de l'ordre de 1 % sur T^*_{AB}. Nous pouvons donc conclure que la valeur de d_{AB} que nous mesurons est connue à $\pm 0{,}02$ près (cf. 12).

Notons enfin que l'incertitude sur une valeur de B est pratiquement proportionnelle au carré de V/n. Pour calculer les valeurs moyennes de B (tableaux II, III), nous avons donc attribué le poids statistique 1 aux mesures effectuées avec la plus petite quantité (n_1) de substance, et le poids $(n_2/n_1)^2$ aux autres mesures.

V. — Nous n'avons pas observé de variation systématique du second coefficient du viriel du benzène lorsque sa concentration a été variée dans le rapport 1 : 1,4. Ce résultat est en contradiction avec les conclusions de Baxtendale et Enüstün [15], qui indiquent un troisième coefficient du viriel important à ces températures, mais en accord avec celles des autres auteurs qui ont fait des mesures sur le benzène [16]. La différence (1,2 %) entre les résultats expérimentaux observés lorsque la concentration du cyclohexane a été variée dans le rapport 1 :1,8 peut être intreprétée par nos limites d'erreurs expérimentales, sans faire appel à un éventuel troisième coefficient du viriel.

L'accord (fig. 2) entre nos résultats et les mesures

antérieures est satisfaisant. Seuls les points expérimentaux de BAXTENDALE et al. (en partie pour les raisons expliquées ci-dessus), et dans une certaine mesure les résultats d'EUCKEN et MAYER aux températures les plus basses s'écartent des nôtres.

Les courbes donnant les coefficients du viriel réduits du benzène et du cyclohexane en fonction de la température réduite se superposent, indiquant qu'*en phase gazeuse, et à nos limites d'erreurs expérimentales près, le benzène et le cyclohexane semblent obéir au théorème des états correspondants*. L'écart moyen de l'une ou l'autre substance à la courbe *a*), représentant la valeur expérimentale de la fonction Φ' (10), est inférieur à l'incertitude sur les volumes critiques de ces deux substances [17].

Les résultats expérimentaux des 4 séries de mesures effectuées sur le mélange sont indiqués dans le tableau IV. Pour calculer les coefficients du viriel mutuels réduits B^*_{AB}, nous avons supposé que V^{cr}_{AB} est donné par (11). On constate sur la figure 2 que la courbe $B^*_{AB} = \Phi'(T^*_{AB})$ se superpose à celle des coefficients du viriel réduits des corps purs si l'on choisit pour T^{cr}_{AB} la valeur 557,3° K, qui est identique à la moyenne arithmétique (ou géométrique) des températures critiques des corps purs. Si nous avions utilisé pour d_{AB} la valeur — 0,065, et calculé T^{cr}_{AB} par (12), nos points expérimentaux se seraient alignés sur la courbe (*b*), qui est loin de se superposer aux mesures sur les corps purs.

Nous pouvons donc conclure que pour le mélange benzène-cyclohexane, on a :

$$d_{AB} = 0,00 \pm 0,02,$$

C'est-à-dire que, bien que pour ce mélange f_{ij} et g_{ij} diffèrent peu de l'unité, on ne peut déjà plus se contenter des termes du premier ordre dans le développement en série de l'énergie libre de la solution pour en décrire les propriétés thermodynamiques. Les propriétés d'excès de cette solution semblent donc dépendre surtout des termes du second ordre et d'ordres supérieurs, c'est-à-dire de la structure de la solution liquide.



Je tiens à exprimer ici mes remerciements à l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et dans l'Agronomie pour une bourse qui a rendu ce travail possible.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H.C. LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Roy. Soc*, (London), 1951, A **205**, 247.
(2) I. PRIGOGINE et V. MATHOT. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 49.
(3) I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS et A. ENGLER-CHIWLES. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 518.
(4) K. PITZER. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 233.
E.A. GUGGENHEIM. — *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 553.
(5) V. MATHOT et A. DESMYTER. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 782.
(6) V. MATHOT, L.A.K. STAVELEY, J.A. YOUNG et N.G. PARSONAGE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 1488.
(7) F.G. WAELBROECK. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 749.
(8) Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. U.S. Department of Commerce National Bureau of Standards, Washington D.C.
(9) E.A. GUGGENHEIM et M.L. MCGLASHAN. — *Proc. Roy. Soc.* (London), 1951, A **206**, 448.
(10) A. EUCKEN et L. MAYER. — *Z. Phys. Chem.*, 1929, B **5**, 452.
(11) A.E. EDWARDS et W.E. ROSENVEARE. — *J. Am. Chem. Soc.* 1942, **64**, 2816.
A. MICHELS et A.J.H. BOERBOOM. — *Bull. Soc. Chim. Belg* 1953, **62**, 119.
R.A. GORSKI et J.C. MILLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 550.
(12) International Critical Tables. Mc. Graw Hill Book Company Inc. N.-Y. 1928.
(13) BUFFINGTON et LATIMER. — *J.A.C.S.* 1926, **48**, 2305.
(14) E.E. ROPER. — *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 835.
(15) J.H. BAXTENDALE, B.V. ENÜSTÜN, — *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London) 1951, A **243**, 176.
(16) *a*) J.D. LAMBERT, G.A.H. ROBERTS, J.S. ROWLINSON, V.J. WILKINSON. — *Proc. Roy. Soc.* (London) 1949, A **196**, 113.
b) P.G. FRANCIS, M.L. MC GLASHAN, S.D. HAMANN et W.J. MC MANAMEY. — *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 1341.

N° 72. — SENSIBILISATION OPTIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS PAR DES COLORANTS ORGANIQUES

par A. TERENIN, E. PUTZEIKO et I. AKIMOV

(Institut d'Optique, Université de Leningrad.)

(Manuscrit reçu le 20.11.56.*)*

SOMMAIRE

Au moyen de la méthode du courant photoélectrique intermittent de diffusion il a été démontré que les photo-semi-conducteurs de type *n* et *p* (ZnO, PbO, HgO, TlI, TlCl, AgI, etc.), teints par des colorants organiques de différentes classes, donnent une réponse photoélectrique dans la région des maxima visibles du spectre d'absorption de la molécule du colorant adsorbé sur le semi-conducteur. Cet effet de photosensibilisation dépend spécifiquement du semi-conducteur, du colorant et de la présence de gaz (O_2, I_2, etc.), possédant une affinité électronique, qui fonctionnent comme pièges d'électrons. La molécule I_2 adsorbée agit de plus comme photosensibilisateur. La détermination du signe des charges des porteurs du photo-courant conduit à penser que le mécanisme de la photosensibilisation implique un transfert d'énergie du colorant excité aux électrons, captés par les pièges, ou aux électrons du niveau fondamental.

Le fait qu'un semi-conducteur, teint par un colorant organique, acquiert une sensibilité photoélectrique dans la région spectrale de la bande d'absorption du colorant, a été découvert en 1893 par Rigollot pour une couche de Cu_2O sur une électrode en présence d'une solution électrolytique ([1]). Beaucoup plus tard l'étude de cette sensibilisation de l'effet photovoltaïque (effet Becquerel de 1er ordre) a été reprise par Sheppard et ses collaborateurs pour des électrodes de AgBr, en rapport avec le problème de la sensibilisation photographique ([2]).

Le même phénomène a été observé pour des couches sèches de AgBr fondu par Kameyama et collaborateurs ([3]) et pour des couches d'émulsions d'halogénures d'argent sur gélatine par West et Carrol ([4]) en utilisant la méthode de photoconductibilité et des sensibilisateurs photographiques. Depuis Goldman et Akimov ([5]) ont étudié la sensibilisation de la photoconductibilité des couches sublimées de AgI par de nombreux colorants.

Récemment le même phénomène fut l'objet d'une étude approfondie par Noddack, Eckert, Meier ([6]) et Amsler ([6a]), qui ont utilisé la photoconductibilité et l'effet photovoltaïque de cellules photoélectriques sèches de AgBr, teinté par des colorants (*).

Les recherches qui précèdent ont été effectuées à potentiel constant et éclairement non-intermittent. Nos recherches ont commencé en 1949 par l'observation d'un effet prononcé de sensibilisation par différents colorants pour l'effet photoélectrique avec ZnO, TlCl, TlI, AgI, HgI_2, PbI_2, ZnS, CdS etc., ([7]) sous éclairement intermittent. Nous donnons ici un sommaire des résultats obtenus dans cette série de recherches avec description des développements récents.

Méthode expérimentale

La méthode photoélectrique, largement utilisée par nous, est celle du courant alternatif de diffusion, proposée par Bergmann ([8]). Cette méthode possède l'avantage de permettre l'étude des poudres et élimine entièrement le contact avec des électrodes métalliques. La figure 1 donne un schéma du montage. La couche mince (0,2 mm) du semi-conducteur, insérée entre deux lamelles isolantes (0,05 — 0,1 mm) et séparée ainsi des plaques du condensateur, est éclairée par le faisceau, provenant d'un monochromateur (**), interrompu avec une fréquence de 100 — 200 p.p.s. par un disque tournant. Il s'établit dans le semi-

(*) Noddack, Eckert et Meier ([6]) n'ont pas obtenu de sensibilisation par le pinacyanole de l'effet photovoltaïque sur une électrode de AgBr en solution, contrairement aux résultats de Scheppard et collaborateurs ([2]).

(**) Le monochromateur de luminosité f4 en verre ou en quartz avait dans les dernières expériences une fente équivalente à un intervalle de 1 — 2 mμ dans le spectre visible. La source à spectre continu était une lampe à surpression de krypton (120 w) ou une lampe à incandescence (50 w).

conducteur un courant alternatif dû aux charges libérées, diffusant le long du trajet du faisceau lumineux, en raison du gradient de concentration provoqué par la diminution de son intensité. Il en résulte sur les plaques du condensateur un potentiel alternatif qui, après amplification et redressement, est mesuré

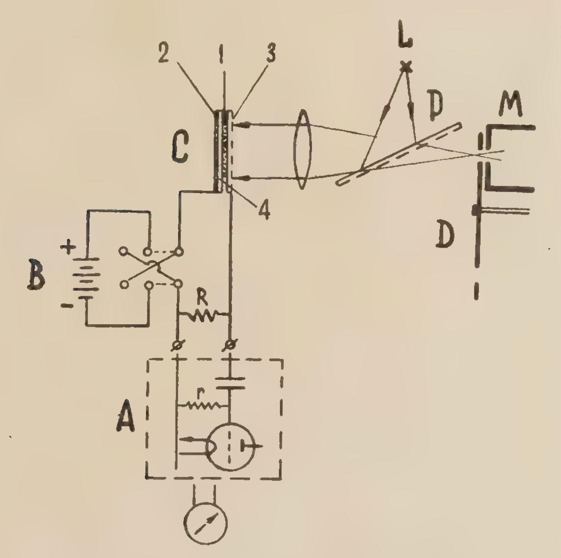


Fig. 1. — *Schéma du montage.* C condensateur; 1 couche du semi-conducteur; 2, 3 plaques du condensateur (3 est formé par un dépôt semi-transparent sur la lamelle isolante), 4 seconde lamelle isolante; M sortie du monochromateur; D disque tournant à orifices; A amplificateur; R et *r* résistances; B dispositif pour application d'un potentiel constant; L source supplémentaire à flux continu; F filtre monochromatique; P miroir diviseur.

à la sortie par un galvanomètre de sensibilité 10^{-7} A et un voltmètre cathodique en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

La capacité du condensateur vide C est de 10^2 µµF, sa résistance 10^{10} ohm. En série avec ce condensateur principal, dont la capactié variait de 50 à 200 µµF selon le semi-conducteur étudié, une résistance R de 10^6 ohm était insérée. L'amplificateur à 6 tubes et couplage négatif à opposition possédait un coefficient d'amplification variable de 25 000 à 300 000. On pouvait utiliser une bande étroite de passage dans les limites de 50 à 5 000 p. p. s. La constance du coefficient d'amplification était maintenue à 3 — 4 % près et sa linéarité contrôlée.

Les phénomènes observés sont certainement dus au processus photoélectrique primaire. Les contacts avec métaux étant exclus, il n'y a pas de couche transitoire en contact avec les électrodes, et les défauts de la méthode usuelle de photo-conductibilité sont éliminés. Dans les limites des éclairements utilisés (10^{-4} — 10^{-3} w.cm^{-2} sec^{-1}) le photopotentiel, mesuré à la sortie, était strictement proportionnel à l'intensité de la lumière incidente.

La méthode permet d'étudier l'effet photoélectrique des semi-conducteurs dans des limites très étendues de résistance, non seulement pour les plus sensibles, comme Se, Tl_2S, ZnS, CdS, TlHal, AgHal, mais aussi pour des substances pratiquement isolantes, comme les colorants organiques. Elle permet d'obtenir la répartition spectrale de l'effet photoélectrique par éclairement monochromatique de 10^{-4} à 10^{-5} w.cm^{-2}. sec.$^{-1}$. La quantité de substance nécessaire est minime.

Le rapport du photopotentiel, mesuré à la sortie de l'amplificateur, à l'énergie monochromatique incidente (déterminée avec une thermopile) est désigné sous le nom de « sensibilité photoélectrique » et représenté en ordonnées sur les figures en valeurs relatives (*). Il est à noter que la répartition spectrale ainsi obtenue coïncide avec celle obtenue par la méthode usuelle de photoconductibilité pour les mêmes semi-conducteurs [10].

L'avantage principal de la méthode utilisée par nous consiste en ce qu'elle est applicable à des poudres microcristallines semi-conductrices inorganiques et aussi organiques [9], ce qui est important pour l'étude des phénomènes se déroulant à leur surface. Un autre avantage important est que cette méthode permet d'obtenir le signe des porteurs de charges libérés par la lumière en appliquant les procédés suivants.

Dans l'un des procédés un potentiel constant (de 100 volts environ) est appliqué aux plaques du condensateur C au moyen du commutateur et de la batterie B (fig. 1) soit dans la direction du trajet du faisceau lumineux, soit dans un sens opposé. Il a été constaté que, si la plaque (semi-transparente) d'entrée du faisceau dans le condensateur est à un potentiel négatif, la réponse photoélectrique, due au courant de diffusion à charge négative, décroît jusqu'à zéro (*). Au contraire, la réponse due au courant à charges positives est accrue considérablement. Quand les porteurs de charges sont de deux signes, on ne constate aucune variation sur la courbe spectrale du semi-conducteur par application du champ électrique dans les deux directions opposées [11]. Ce critérium empirique du signe des porteurs de charges a été entièrement confirmé [12] par un second procédé qui exige l'observation sur l'oscillogramme des impulsions du photo-courant, obtenues par des éclairages

(*) Pour des détails du dispositif et les applications de la méthode, voir les mémoires de PUTZEIKO [9, 10].

(**) Dans ces expériences les lamelles, encadrant le semi-conducteur, doivent posséder une certaine conductibilité et la poudre de ce dernier est dispersée dans une couche de résine solidifiée.

brefs au moyen d'un disque à deux orifices étroits ([13, 14]) avec de longues pauses d'obscurité.

Pour étudier l'accumulation des charges sur des pièges, nous avons utilisé un éclairement supplémentaire par lumière monochromatique intense non-intermittente, soit dans la région du spectre d'absorption du semi-conducteur, soit dans la région du maximum d'absorption du colorant sensibilisateur ([15, 16]). A cet effet la lumière d'une lampe L (fig. 1) à mercure sous basse pression (150 w) à courant constant, filtrée par un filtre monochromatique F, était projetée, au moyen du miroir semi-transparent P, sur le condensateur, pendant la mesure du spectre de la sensibilité photoélectrique en lumière intermittente.

Les semi-conducteurs étaient introduits dans le condensateur à l'état soit de poudres microcristallines, soit de couches sublimées sous vide sur l'une des lamelles. Le condensateur pouvait être placé dans un récipient à vide, où il était, selon l'expérience, dégazé par chauffage, puis mis en contact avec différents gaz ou vapeurs ([19]). La plupart des expériences décrites plus bas ont été exécutées à l'air ambiant.

Pour réaliser l'adsorption du colorant, la couche du semi-conducteur était plongée dans une solution du colorant dans l'éthanol, l'acétone ou l'éther (selon la solubilité du colorant), puis séchée à l'air. La concentration optimum pour la sensibilisation était de l'ordre de 10^{-4} — 10^{-5} mole. l^{-1} comme cela a été observé aussi pour la sensibilisation photographique. Des solutions plus concentrées (10^{-2} — 10^{-3} mole. 1^{-1}) amenaient une baisse considérable de la sensibilisation (*).

Pour certains des colorants à l'état de poudre microcristalline ou de couche sublimée, un effet photoélectrique a été observé avec la même méthode ([9, 2]). Le signe des charges des porteurs du courant a été déterminé pour certains d'entre eux (voir plus loin).

Spectres de sensibilisation de l'effet photoélectrique.

1. Le seuil spectral photoélectrique de ZnO, semi-conducteur du type *n*, est situé à environ 400 mμ : figure 2 (**). Après avoir adsorbé les colorants, éosine, érythrosine, floxine, rhodamine B, pinacyanole, carbocyanines diverses, phtalocyanines à métaux, chlorophylle et dérivés, l'oxyde de Zn acquiert dans le visible des maxima additionnels de réponse photoélectrique. Ces maxima coïncident avec les maxima du spectre d'absorption du colorant adsorbé sur la surface du semi-conducteur ([7, 17]) (figure 2). Les désensibilisateurs photographiques, phénosafranine, jaune de pinacryptole, bleu de méthylène, etc., donnent avec ZnO un effet sensibilisateur beaucoup plus faible et n'exercent aucune action sur l'effet photoélectrique propre de ZnO ([7]).

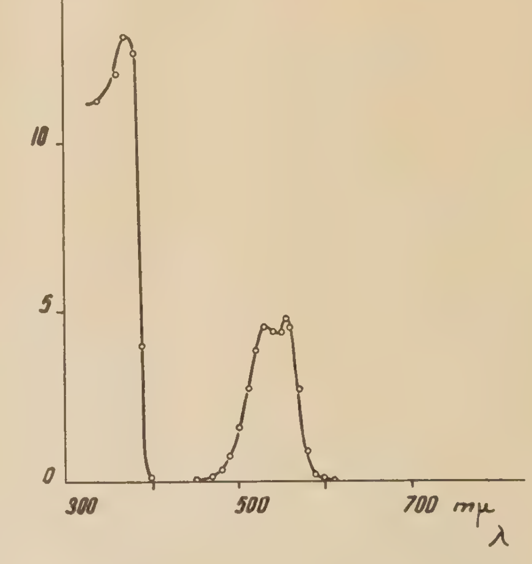


Fig. 2. — Spectre de sensibilité photoélectrique de ZnO, teint par la floxine (conc. 10^{-4} mol. 1^{-1} dans l'éthanol). Le seuil photo-électrique propre de ZnO à 390 mμ est nettement limité.

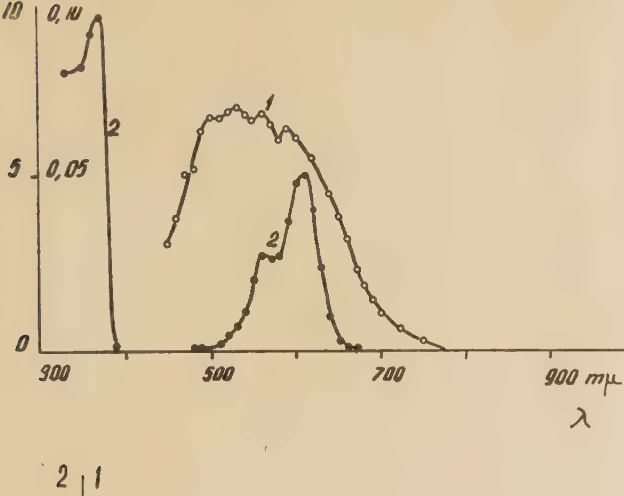
La concentration du colorant en solution, qui est optima pour la sensibilisation, est de 10^{-4} — 10^{-5} mole l^{-1}. Le maximum de la courbe spectrale photoélectrique dans la région du sensibilisateur ressemble à celui du spectre d'absorption du colorant dans la solution diluée, mais avec un décalage du maximum d'environ 5 — 10 mμ vers le rouge ([7]). L'aspect de ce spectre diffère entièrement de celui de l'effet photoélectrique des microcristaux du colorant, quand ils le possèdent ([7, 9]). La figure 3 fait ressortir cette différence nette des spectres de sensibilité photoélectrique pour le pinacyanole (*a*) et l'une des carbocyanines (*b*) (*). Il est à noter que la réponse photoélectrique propre des microcristaux du colorant est de 10 à 100 fois moindre que pour les mêmes colorants adsorbés sur ZnO. En outre, l'éosine et l'érythrosine, etc., excellents sensibilisateurs photo-

(*) Voir figure 8 dans le mémoire ([7]) et figure 4 plus bas.

(**) La poudre de ZnO était obtenue soit par calcination de $ZnCO_3$, soit par combustion de Zn à l'air ou par voie humide ([18, 26]). Les échantillons, obtenus par ces différent procédés, se comportaient presque identifiquement.

(*) Le sensibilisateur photographique utilisé dans cette expérience est l'iodure de 3,3'-diéthyl-thiatricarbocyanine.

électriques, ne donnent à l'état de microcristaux aucune réponse photoélectrique décelable par notre



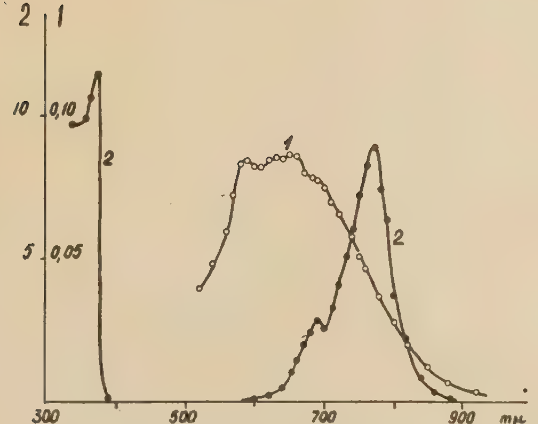


Fig. 3. — (*a*) Spectre de sensibilité photoélectrique des microcristaux du pinacyanole (courbe 1) et de ZnO, teint par le pinacyanole à la conc. 10^{-4} mole. l^{-1} dans l'éthanol (courbe 2).

(*b*) De même pour des microcristaux de l'iodure de 3,3′-diéthyl-thiatricarbocyanine (courbe 1) et pour ZnO, teint par cette carbocyanine à la conc. 10^{-5} mole l^{-1} dans l'éthanol (courbe 2).

Les valeurs de l'ordonnée à gauche sont pour le colorant adsorbé, à droite pour les microcristaux du colorant.

méthode [7, 17]. La figure 4 représente les changements dans le spectre de la réponse photoélectrique qui ont lieu si la concentration du sensibilisateur croît. Les faits prouvent que la sensibilisation photoélectrique est due aux molécules du colorant dispersées sur la surface du semi-conducteur et non à des particules microcristallines du colorant. Nous n'avons pas d'ailleurs constaté d'effet photoélectrique dans la région spectrale du colorant pour les mêmes colorants adsorbés sur des isolants : SiO_2, $BaSO_4$, MgO et sur certains semi-conducteurs (TiO_2).

La réponse photoélectrique sensibilisée par les colorants sur ZnO a augmenté de 3 à 80% par rapport à la réponse propre de ce photo-semi-conducteur [7].

De même que ZnO, d'autres semi-conducteurs du type *n*, comme HgO, etc. éprouvent une sensibilisation photoélectrique, en particulier par l'érythrosine.

La chlorophylle (*a* et $a + b$), la bactériochlorophylle, l'éthylchlorophyllide, le méthylchlorophyllide, les Mg- et Zn-phthalocyanines, l'hématoporphyrine,

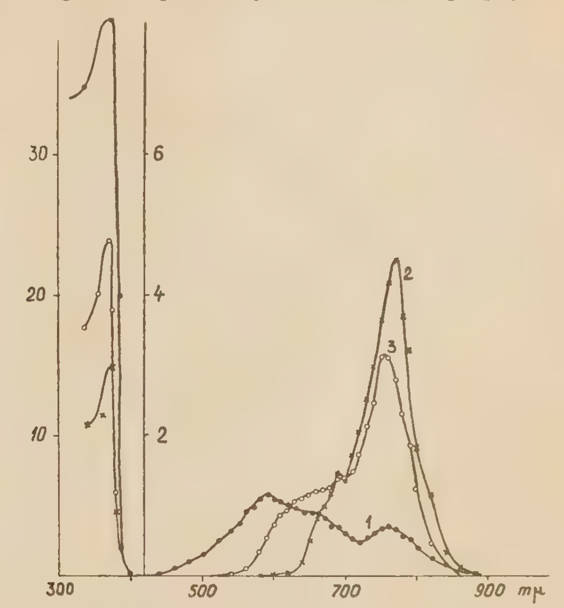


Fig. 4. — Dépendance du spectre de sensibilité photoélectrique du ZnO, sensibilisé par l'iodure de 3,3′-diéthyl-thia-tricarbocyanine, en fonction de la concentration de cette dernière dans l'éthanol : 10^{-3} (courbe 1), 10^{-4} (courbe 2), 10^{-5} mole. l^{-1} (courbe 3). L'échelle de gauche se rapporte à l'effet photoélectrique propre de ZnO dans ces conditions.

l'hémine et l'hématine, adsorbés sur ZnO, confèrent une sensibilisation prononcée quant à son effet photoélectrique [17]. A titre d'exemple, la figure 5 *a* donne la répartition spectrale pour ZnO sensibilisé par la chlorophylle *a*. Pour les autres pigments cités, voir les figures dans le mémoire [17].

HgO peut aussi être sensibilisé par la chlorophylle et la Mg-phtalocyanine, mais moins efficacement. Pour HgO le décalage du maximum du spectre de sensibilisation par rapport au maximum du spectre d'absorption de la solution initiale du colorant dans l'acétone ou l'éther (10^{-4} mole. l^{-1}) est plus marqué que pour ZnO, se montant à 20 mμ (chlorophylle) et à 40 mμ (Mg-phthalocyanine) : figure 5 *b*.

D'autre part la chlorophylle, contrairement aux autres colorants, n'agit pas comme sensibilisateur photoélectrique pour PbO, TlHal, AgHal, HgI_2, PbI_2; elle est aussi inactive pour ZnS, CdS Cu_2O,

Ag_2O. Ces semi-conducteurs appartiennent aux types *n* et *p*.

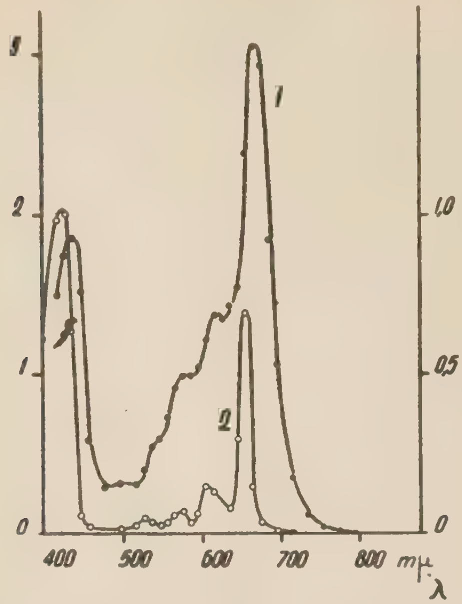


Fig 5 (*a*). — Spectre de sensibilité photoélectrique de ZnO avec la chlorophylle *a* adsorbée (conc. 10^{-4} mole. l^{-1} dans l'éther).

2. Les désensibilisateurs photographiques, comme la phénosafranine, le jaune de pinacryptole, le bleu de méthylène, le vert malachite, adsorbés sur ZnO,

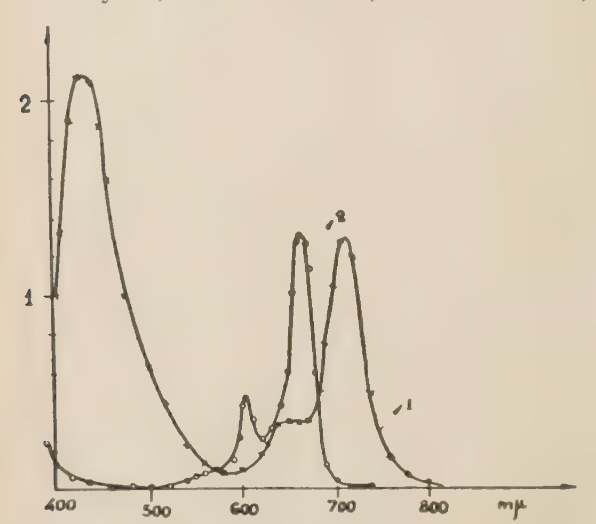


Fig 5 (*b*). — Spectre de sensibilité photoélectrique de Hg, teint par la Mg-phthalocyanine (courbe 1). Spectre d'adsorption de la Mg-phthalocyanine dans l'acétone (courbe 2).

exercent une action sensibilisatrice faible ([7]). Au contraire, ces colorants, et de plus le pinacyanole, l'éosine, l'érythrosine et la rhodamine B exercent une action sensibilisatrice considérable pour TlI, qui est un semi-conducteur du type *p*. La réponse photoélectrique dans la région spectrale de ces colorants adsorbés augmente de 15 à 25 % (pour 20° C) et jusqu'à 50 % (pour 70° C) par rapport à la réponse dans la région d'absorption propre de TlI ([16, 18]).

En effet la réponse photoélectrique sensibilisée dépend considérablement de la température : elle baisse de 10 fois par refroidissement de + 70° à — 50° C, tandis que la réponse propre de TlI baisse seulement de quelques % : figure 6 ([16], [18]). Cette disparité des coefficients thermiques dans les deux régions spectrales considérées est bien connue pour le phénomène de sensibilisation photographique et a évidemment la même origine.

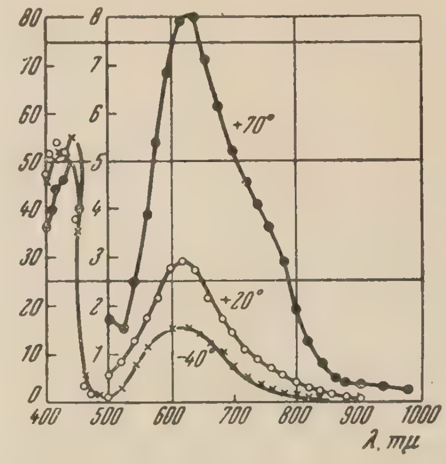


Fig. 6. — Dépendance thermique du spectre de la sensibilité photoélectrique du TlI, sensibilité par le bleu de méthylène. L'échelle de gauche se rapporte à la sensibilité photoélectrique propre de TlI.

La sensibilisation de TlI et de AgI par les colorants a été aussi observée en utilisant la méthode usuelle de photoconductibilité à éclairement continu ([22, 23]) ou intermittent ([16]).

Pour TlCl nous avons constaté un effet sensibilisateur avec la rhodamine B, le bleu et le vert de méthylène ([7]). Pour TlBr et AgBr purs, nous n'avons d'abord décelé aucun effet sensibilisateur avec l'éosine, l'érythrosine et d'autres colorants ([22]). Une sensibilisation de AgBr (par le bleu de méthylène) apparaît seulement quand il contient environ 10 % de AgI ([22]). WEST et CARROL ([4]) avaient aussi utilisé une émulsion de AgBr avec une teneur de 6 % de AgI.

Récemment l'un des auteurs (Akimof) a démontré que l'effet photoélectrique pour AgBr et TlBr purs peut être sensibilisé par le bleu de méthylène, le vert malachite, le violet cristallisé, la thionine, etc.,

quand un excès de vapeur de brome est adsorbé préalablement sur la surface de ces microcristaux.

Effet d'un éclairement supplémentaire continu.

La couche du semi-conducteur, éclairée par de la lumière monochromatique (filtrée) non-intermittente pendant la mesure du spectre de sensibilité photoélectrique (en lumière intermittente), donne lieu aux phénomènes suivants. Si le semi-conducteur n'est pas teint par les colorants et si l'éclairage additionnel est effectué avec une longueur d'onde de la région de son absorption propre, des maxima nouveaux relativement étroits de réponse photoélectrique apparaissent au seuil de la sensibilité photoélectrique, décalés vers le rouge ([10]). Ce phénomène a été observé pour TlBr, TlI, AgBr, AgI, HgI_2, PbO, CdS et d'autres photo-semi-conducteurs, à l'exception de SnO (*). Pour ce dernier on constate seulement une baisse de sa réponse photoélectrique pendant cet éclairement supplémentaire constant, due probablement à une photodésorption de l'oxygène.

Ces nouveaux maxima du spectre de réponse photoélectrique sont évidemment dus à une accumulation sur des pièges intermédiaires des porteurs de charges libérés en grand nombre par cet éclairement intense additionnel.

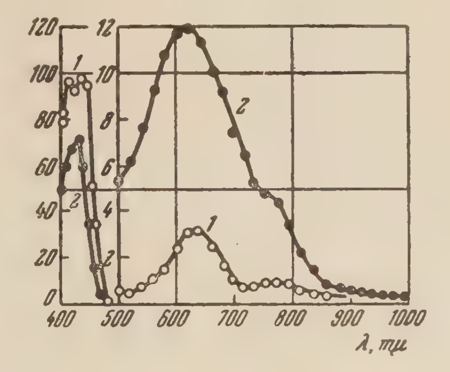
Les maxima nouveaux apparaissent de même sans éclairement additionnel, par la simple application au condensateur C (fig. 1) d'un champ électrique constant d'orientation déterminée lors de la mesure de la répartition spectrale ([10]).

Cette action du champ, qui sert aussi à la détermination du signe des porteurs de charge (voir section Méthode), révèle une accumulation des charges sur des pièges intermédiaires, dont les niveaux ont été déplacés par le potentiel appliqué.

Une accumulation de charges sur des pièges est mise aussi en évidence par une augmentation extraordinaire de la réponse photoélectrique dans la région du spectre du colorant-sensibilisateur, quand l'éclairement continu additionnel est limité à la région spectrale d'absorption propre du semi-conducteur ([16, 18]).

Ainsi, quand une couche de TlI, colorée par le bleu de méthylène, est exposée à une lumière intense non-intermittente de longueurs d'onde 404,7 et 435,9 mμ Hg, dans la région d'absorption du semi-conducteur, la réponse photoélectrique sensibilisée, mesurée en lumière intermittente dans la région du spectre du colorant (600-800 mμ), est multipliée jusqu'à 10 fois : figure 7 *a*. Par contre la réponse dans la région propre de TlI diminue ([16, 18]).

Ce phénomène intéressant montre que les porteurs de charge sont accumulés sur des pièges situés à proximité des molécules du colorant adsorbé ; ou peut-être ces pièges sont-ils créés par la présence des molécules du colorant.



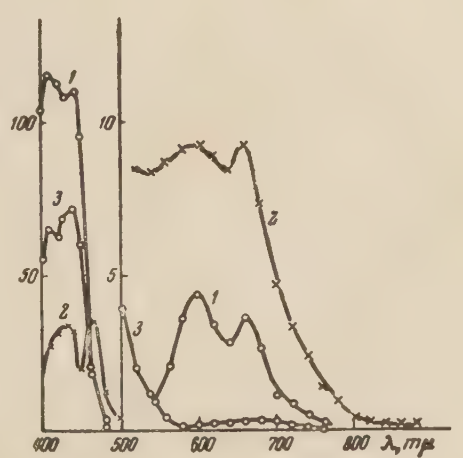


Fig 7. — Action d'un éclairement supplémentaire continu.

(*a*) Spectre de sensibilité photoélectrique de TlI, sensibilisé par le bleu de méthylène. Courbe 1 : spectre de sensibilité ordinaire ; courbe 2 : spectre sous un éclairement additionnel par λ 436 mμ Hg non-intermittent.

(*b*) De même pour TlI, teint par le pinacyanole. Courbe 1 : spectre de sensibilité ordinaire ; courbe 2 : spectre sous éclairement additionnel par λ 436 mμ Hg continu ; courbe 3 : spectre sous éclairement additionnel continu par λ 546 mμ Hg.

Si l'éclairement continu additionnel monochromatique est confiné à la région d'absorption du colorant-sensibilisateur, c'est la réponse dans cette région qui décroît et celle dans la région spectrale propre de TlI qui augmente. Un phénomène identique est observé avec le pinacyanole sur TlI : figure 7 *b*.

Il faut noter le parallélisme suivant. Ce phénomène d'augmentation de la réponse sensibilisée par le colorant, lors de l'éclairage supplémentaire du semi-conducteur dans sa région propre d'absorption, a été observé pour TlI (type *p*), TlCl

(*) Voir les figures 1, 3, 4, 6 dans le mémoire ([15]).

(type *p*), AgI (type *p*) et PbO (type *n*) qui, non-colorés, donnent sous éclairement supplémentaire de nouveaux maxima de réponse adjacents à leur région spectrale propre. Au contraire, pour ZnO, teint par l'éosine, l'érythrosine, la chlorophylle, etc., on observe un abaissement considérable de la réponse sensibilisée sous éclairage supplémentaire dans la région propre d'adsorption.

Il faut souligner que les phénomènes décrits ne constituent pas une particularité de la méthode utilisée par nous : ils peuvent être reproduits par la méthode de photoconductibilité en lumière intermittente avec les mêmes couches de semi-conducteurs.

Influence de l'adsorption des gaz électronégatifs.

Les molécules gazeuses possédant une affinité électronique prononcée (O_2, O_3, I_2, quinone), adsorbées sur le semi-conducteur, augmentent non seulement sa réponse photoélectrique propre, mais aussi la réponse due au colorant-sensibilisateur.

Ainsi l'oxygène, surtout en présence de vapeur d'eau, accroît considérablement la réponse propre de ZnO ([19]) et celle dans la région du spectre du sensibilisateur : chlorophylle, érythrosine, etc ([20]). L'oxygène, activé par une décharge qui engendre des atomes O ou des molécules O_3, possède une action encore plus marquée, mais transitoire, à cause de la recombinaison des atomes O ou de la décomposition de O_3 ([20]).

Pour TlI, AgI et de même CuI, la réponse photoélectrique s'accroît considérablement par la présence de vapeur d'iode à basse pression (10^{-2} mm Hg). Cela s'observe non seulement pour la région de leur absorption propre ([21]) mais aussi pour celle du colorant-sensibilisateur, carbocyanines, bleu de méthylène, etc. ([22, 23]) : figure 8. La réponse photoélectrique propre de AgI et de TlI croît jusqu'à 100 fois après contact avec de la vapeur d'iode et adsorption (*). Les molécules d'iode adsorbées (ainsi que O_2 pour ZnO) fonctionnent comme pièges électroniques, ce qui est clairement démontré par le fait que, après l'adsorption de la vapeur d'iode, la photoconductibilité de AgI, qui est initialement du type mixte (*n*, *p*), acquiert un caractère *p* pur ([23]). Ce changement du type de conductibilité est encore mieux démontré par TlI, en utilisant le procédé oscillographique mentionné au début. Une couche de TlI, soigneusement dégazée sous vide à 200° C, qui n'a pas été exposée à la lumière, donne un photocourant de diffusion électronique. Après une

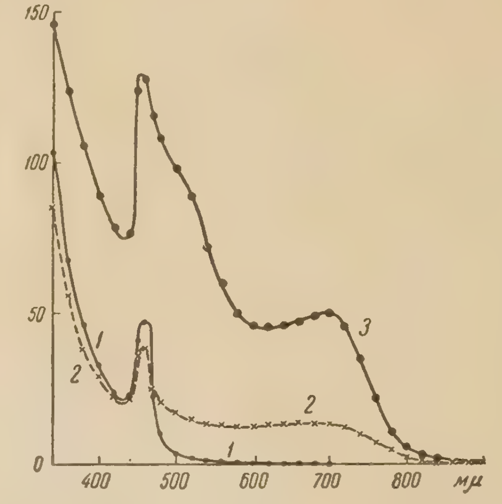


Fig. 8. — Spectres de sensibilité photoélectrique (photoconductibilité) pour TlI. Courbe 1 : avant l'adsorption du bleu de méthylène; courbe 2 : après l'adsorption; courbe 3 : après une adsorption additionnelle de vapeur d'iode (10^{-2} mm Hg).

exposition à la lumière et, par conséquent, une décomposition partielle avec libération interne d'iode, le courant devient du type mixte (*n*, *p*). Si la vapeur d'iode est maintenant additionnellement adsorbée, le photocourant devient du type *p* pur. Les pièges, formés par les molécules d'iode, retiennent les photoélectrons en augmentant ainsi la durée de vie des trous dans la bande de valence, qui deviennent ainsi les porteurs principaux du courant.

L'action stimulatrice de l'iode sur la réponse photoélectrique dans TlI, AgI, et HgI_2, ne peut être attribuée à la formation d'un composé d'addition dans le volume du semi-conducteur, comme par exemple TlI_2 etc. D'abord des composés analogues ne sont pas connus pour AgI et HgI_2, qui se comportent identiquement à TlI. Puis la concentration de l'iode adsorbé par TlI doit être minime et correspondre environ à une couche monomoléculaire de molécules de I_2 pour que l'effet stimulant soit à son maximum. Quand la concentration de I_2 augmente, son effet décroît et il est nécessaire d'éloigner l'excès d'iode par chauffage ou élution.

Les molécules I_2 adsorbées sur TlI et AgI agissent non seulement comme pièges électroniques, mais aussi comme photo-sensibilisateurs typiques. La lumière absorbée dans la région spectrale des molécules d'iode adsorbées (maximum à 520 mμ) provoque aussi un courant photoélectrique : figure 8.

(*) Dans le cas des halogénures d'argent, le courant photoélectrique, ayant beaucoup d'inertie, la méthode à éclairage intermittent donne une réponse très faible. Pour cette raison, leur sensibilisation par un grand nombre de colorants et leur activation par la vapeur d'halogène ont été étudiées par la méthode usuelle de photoconductibilité à éclairement non-intermittent, utilisant des couches minces, obtenues par sublimation ([5, 22, 23]).

Détermination du signe des porteurs des charges du photo-courant.

Cette détermination avait été faite par les deux méthodes, mentionnées au début : 1) la méthode du champ additionnel constant 2) la méthode oscillographique. Nous avons montré que sur ZnO, semi-conducteur électronique (type *n*), tous les sensibilisateurs, éosine, érythrosine, chlorophylle, pinacyanole, floxine, rhodamine B, Mg-phtalocyanine, carbocyanines, provoquent une sensibilité photoélectrique également électronique (type *n*). A l'état de microcristaux les trois premiers colorants ne donnent aucune réponse photoélectrique décelable dans notre condensateur (tableau 1). Le pinocyanole est un photo-semi-conducteur du type *n*. La Mg-phtalocyanine (ainsi que celles de Zn et Cu), à l'état de poudre ou de couche sublimée, donne un photo-courant à charges positives (*p*). La carbocyanine utilisée pour ZnO est un sensibilisateur photographique (*) qui possède, à l'état de microcristaux, un photo-courant du type *p* (**).

Pour la chlorophylle, nos dernières recherches, avec la même méthode du condensateur, ont démontré l'existence d'un effet photoélectrique marqué pour des couches déposées d'une manière spéciale et complètement sèches. La chlorophylle est un semi-conducteur du type *p* à trous positifs migrants.

L'existence d'une photoconductibilité dans des couches de chlorophylle a été démontrée déjà en 1951 par Evstigneev et Terenin [29], qui ont trouvé pour ce colorant un effet photoélectrochimique considérable.

Il est à noter que les sensibilisateurs, adsorbés sur les semi-conducteurs, provoquent des réponses photoélectroniques généralement 100 fois plus grandes que leur propre réponse photoélectrique à l'état de poudre ou de couche microcristalline [27].

Nous constatons ainsi pour ZnO que le photo-courant est dû aux électrons, indépendamment de l'existence d'un effet photoélectrique dans les microcristaux du sensibilisateur et de son type (*n* ou *p*).

Une recherche détaillée du signe des porteurs des charges pour AgI et TlI avec excès d'iode par la deuxième méthode (oscillographique) nous a donné les résultats suivants.

Pour certains des 36 colorants de différentes classes qui sensibilisent l'effet photoélectrique de TlI et de AgI nous avons déterminé le signe des porteurs de charges dans le domaine spectral d'absorption du colorant, à l'état de microcristaux (tableau 1). Un zéro dans le tableau indique que le colorant, à l'état de microcristaux, ne donne pas de réponse photoélectrique décelable par notre méthode du condensateur; les signes + et — signifient que les microcristaux du colorant donnent dans le condensateur un photo-courant à charges positives ou négatives (*).

(*) Iodure de 3,3'-diéthyl-thiatricarbocyanine.

(**) Quand la concentration croît sur la surface de ZnO, ce qui est aisément révélé par le changement du spectre de sensibilisation photoélectrique, le courant devient à deux porteurs de charge (*n*, *p*), ce qui est évidemment dû à la formation de microcristaux [7].

TABLEAU 1

Signes des porteurs de charges de l'effet photoélectrique propre des colorants photo-sensibilisateurs de TlI *et* AgI

Di- et tri-phénylméthanes.		*Xanthènes.*	
Violet cristallisé	+	Erythrosine	O
Vert malachite	O	Eosine	O
Fuchsine acide	O	Iodéosine	
Vert brillant		Methyl-éosine B (885)	
Auramine	+	Fluorescéine	O
Pyocyanine (783)		Rhodamine B	O
		Floxine	+
Thiazines.		*Azoïques.*	
Bleu de méthylène	O	Methyl orange	O
Thionine		Méthyl rouge (250)	O
Vert de méthylène (1040)		Tropéoline (179)	
Azuré II (1039)	O	Rouge congo	O
		Bleu trypan (471)	O
Azines		Vert Columbie (681)	O
Phénosafranine	+	Crocéine	
		Cyanines.	
Acridines.		Bleu de quinoléine	+
Tripaflavine	+	Cyanine (921)	+
		Pinacyanole	—
Indigoïdes.		Pinacryptol jaune	O
Indigo (1301)	O	Iodure de 3,3'-diéthyl-thiacarbocyanine	+
Carmin d'indigo (1309)		Iodure de 3,3'-diéthyl-thiatricarbocyanine	+
Phtalocyanines.		Iodure de 1,1'-diéthyl-3,3,3',3'-tétraméthyl-thiacarbocyanine	O
Fe^{3+}-phtalocyanine	+	3,3'-diéthyl-5,5'-di-nitro-thiacarbocyanine-*n*-tolusulfonate	—
Fe^{2+}-phtalocyanine	+	Iodure de 3-3'-diethyl-6,6'-bis (diméthylamino)-thiacarbocyanine	+
Cu-phtalocyanine	+		
Mg-phtalocyanine	+		
Phtalocyanine sans métal	+		
Chlorophylle	+		

Le fait remarquable est que presque tous les colorants-sensibilisateurs du tableau 1, adsorbés sur TlI, donnent dans leur domaine spectral un photo-courant sensibilisé à charges nettement positives, ainsi que l'effet photoélectrique propre de TlI avant la coloration. Seuls trois colorants ont donné un courant sensibilisé à porteurs de charge mixte (bleu de méthylène, méthylorange, phénosafranine).

Il résulte de ces résultats que, pour un semi-conducteur du type *p* (TlI et AgI), ainsi que pour un semi-conducteur du type *n* (ZnO), les porteurs de charges

(*) Les numéros entre parenthèses donnent l'index du colorant selon les tables de Schultz [24].

du courant photoélectrique sensibilisé sont les mêmes que ceux de l'effet photoélectrique propre du semi-conducteur. Ils ne dépendent pas du type photoélectrique auquel appartient le colorant (*n*, *p* ou *o*). De plus les colorants-sensibilisateurs choisis appartiennent à des classes de colorants photo-oxydables (donneurs d'électron, comme l'auramine) ainsi que photo-réductibles (accepteurs d'électron, comme le bleu de méthylène) ([28]). Néanmoins ils fonctionnent ici comme sensibilisateurs photoélectriques de comportement uniforme.

Ce fait est, à notre point de vue, un argument important en faveur du mécanisme de transfert d'énergie du sensibilisateur excité aux électrons du semi-conducteur. L'hypothèse d'un échange de charges entre le colorant et le semi-conducteur, même transitoire, devient moins plausible. Si la molécule du sensibilisateur avait perdu ou capté un électron, ce changement structurel électronique pourrait être observé avec un éclairement de grande puissance à impulsions, surtout à des températures basses; or nous n'avons pas décelé dans des expériences spéciales, accomplies dans ces conditions, de disparition ou de changement du spectre du colorant adsorbé. Les expériences ont été faites avec un sol et avec des couches microcristallines de AgBr, AgI et TlI, qui avaient adsorbé de l'éosine, de la carbocyanine, de la chlorophylle, etc.

La détermination oscillographique du signe des porteurs de charge a révélé des faits additionnels importants.

Comme il a été mentionné précédemment, l'effet photoélectrique propre de TlI et de AgI, possèdant un excès d'iode superficiel, est du type *p*. De plus, les nouveaux maxima étroits du spectre de réponse photoélectrique, qui apparaissent au seuil de l'absorption de TlI et de AgI ([15]) sous éclairage supplémentaire ou par application d'un champ, sont dus à un courant électronique (*n*). L'absorption spectrale adjacente au seuil photoélectrique est certainement due à une excitation des niveaux électroniques du cristal et une migration des quanta absorbés comme excitons dans le réseau régulier. Il est alors évident que les électrons, accumulés en grande concentration sur des pièges (I_2 adsorbé), peuvent être excités jusqu'à la bande de conductibilité par les excitons migrants, arrivant à la surface. L'écart énergétique ΔE entre le niveau du piège et le fond de la bande de conductibilité ne doit pas avoir alors de relation directe avec le nouveau maximum spectral de réponse photoélectrique (situé à 480 mμ), sauf la condition nécessaire $h\nu \geqslant \Delta E$.

Un autre fait important a été constaté avec la méthode oscillographique pour huit colorants non-sensibilisateurs de l'effet photoélectrique de TlI, ce sont: l'iodure de 3,3'-diéthyl-6,6'-bis-diméthyl (amino)-thiacarbocyanine, la chlorophylle, l'éthyl-chlorophyllide, les Mg- et Zn-phtalocyanines, les Fe^{3+}- et Cu-phtalocyanines sulfurées, enfin le vert naphtol. Quand TlI a adsorbé ces colorants, son effet photoélectrique propre passe du type *p* originaire au type *n*. Le maximum de réponse photoélectrique de TlI, situé à 520 mμ (fig. 8), qui est dû à un excès d'iode, disparaît après cette adsorption. Il apparaît que ces colorants non-sensibilisateurs suppriment les pièges formés par l'iode adsorbé, soit en le déplaçant, soit par combinaison chimique. Il en résulte naturellement la restauration d'une réponse photoélectrique, purement électronique, propre à TlI débarrassé d'un excès d'iode adsorbé, comme il a été mentionné précédemment. Il est de même possible que la part électronique du courant à porteurs mixtes, observé pour les trois colorants indiqués plus haut, soit due à la même cause.

Conclusion.

Il résulte des faits et considérations exposés dans ce mémoire le mécanisme suivant de la sensibilisation photoélectrique par des colorants adsorbés sur les semi-conducteurs étudiés.

ZnO *(photo-sensibilisation du type n)*. Il est reconnu que la source des électrons de conductibilité thermique sont les atomes de Zn surnuméraires, présents dans les interstices du réseau ([25]). Les électrons de photoconductibilité viennent de ces atomes ionisés (Zn^+), qui sont alors doublement ionisés par l'adsorption d'un quantum dans la région du spectre d'absorption de ZnO. Suivant nos recherches ([19, 26]) les molécules à affinité électronique (O_2, O_3, quinone) augmentent considérablement la réponse propre photoélectrique de ZnO par formation de pièges. Comme la réponse sensibilisée par les colorants croît également sous l'influence de ces gaz, et comme la sensibilisation ne dépend pas du type électronique du colorant, nous devons conclure que le mécanisme de la sensibilisation consiste en un transfert d'énergie du colorant aux électrons, captés sur ces pièges, situés évidemment à la surface. Les colorants sensibilisateurs ne fonctionnent pas eux-mêmes comme pièges, car avec ZnO une augmentation de la réponse photoélectrique, due au sensibilisateur, n'a pas été observée lors d'une stimulation par la lumière du semi-conducteur dans sa région spectrale propre.

TlI *et* AgI *(photosensibilisation du type p)*. Les porteurs des charges du photo-courant sont des trous positifs, de même qu'avec le semi-conducteur seul; même sans iode en excès les porteurs sont des électrons. La réponse photoélectrique propre de ces semi-conducteurs est évidemment due à une excitation des électrons jusqu'à la bande de conductibilité, d'où ils descendent immédiatement aux pièges profonds, formés de molé-

cules I_2 adsorbées. TlI, ainsi que AgI, n'étant pas un semi-conducteur intrinsèque, les photo-électrons ainsi excités n'appartiennent pas à la bande pleine de valence, mais sont originaires des niveaux localisés, situés au-dessus de cette bande. Cette conclusion dérive aussi du fait, mentionné plus haut, d'une dépopulation considérable des niveaux par un éclairement intense continu (fig. 7 *a*) et de leur repopulation par un éclairement intense dans la région spectrale du sensibilisateur (fig. 7 *b*). La photoconductibilité de TlI, ainsi que de AgI, appartenant au type *p*, il s'ensuit que ces niveaux étant vacants sont remplis par les électrons venant de la bande de valence par suite d'une excitation thermique. Les trous libérés dans cette dernière forment alors les porteurs de charge du photo-courant.

Le photo-courant sensibilisé négatif, observé pendant un éclairement intense, continu, dans la région spectrale propre du semi-conducteur (fig. 7 *a*), est évidemment dû à la libération des électrons, accumulés sur les pièges.

L'indépendance de cette sensibilisation d'avec le type du colorant est un argument décisif pour admettre un transfert d'énergie du sensibilisateur aux électrons captés, comme c'est le cas pour ZnO.

Une difficulté se présente pour l'interprétation du photo-courant sensibilisé positif, observé normalement dans TlI et AgI pour un grand nombre de colorants différents (tableau 1). Une excitation directe des électrons, à partir de leurs niveaux localisés, jusqu'aux pièges, par transfert d'énergie de la part du sensibilisateur, est probable seulement dans le cas où ces pièges sont situés à proximité des centres auxquels ces niveaux appartiennent. Une autre explication est que le colorant excité soit capable d'extraire les électrons à partir des niveaux localisés, libérant les trous dans la bande de valence, selon le mécanisme de la photo-conductibilité propre, décrit plus haut. Cette explication est peu probable, vu que la plupart des sensibilisateurs n'appartient pas aux colorants photo-réductibles et qu'un éclairement intense n'amène pas un changement du spectre du sensibilisateur.

La molécule de I_2 fonctionnant comme sensibilisateur agit d'une manière analogue aux colorants.

Il est remarquable que les désensibilisateurs photographiques, qui sont des accepteurs d'électrons typiques, aient une action sensibilisatrice très faible pour ZnO (type *n*), tout en étant d'excellents sensibilisateurs pour TlI et AgI (type *p*). Cela ne peut pas être néanmoins invoqué en faveur d'un mécanisme de sensibilisation par échange d'électron avec le semi-conducteur, car parmi les sensibilisateurs de TlI et AgI (tableau 1) nous observons aussi des donneurs d'électrons typiques comme le pinacyanole, qui, à l'état de microcristaux, est un semi-conducteur du type *n* pur.

Il reste certainement à élucider plusieurs détails importants de cette interprétation par des expériences ultérieures, mais en tout cas le mécanisme de transfert d'énergie reçoit grâce aux expériences décrites un appui décisif.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. H. Rigollot. — *C. R. Acad. Sc.*, 1893, **116**, 878; *J. de Physique*, 1897, 6, 520; *Ann. de l'Université de Lyon*, 1897.

(2) S. Sheppard, W. Vanselow et G. Happ. — *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 411.

(3) N. Kameyama et T. Fukumoto. — *J. Soc. Chem. Ind.* (Japan), 1939, **42**, 244.
N. Kameyama et K. Mizuta. — *ibid.*, 1939, **42**, 426.

(4) W. West et B. H. Carroll. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 529; 1951, **19**, 417; *Fundam. Mechanism. Phot. Sensitiv., London, Butterworth*, 1951, **99**, 162; *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 797.

(5) A. G. Goldman et I. A. Akimov. — *J. Phys. Chem. (U.R.S.S.)*, 1953, **27**, 355.

(6) W. Noddack, G. Eckert et H. Meier. — *Z. Elektrochem.*, 1952, **56**, 735.
W. N. Noddack et H. Meier. — *ibid.*, 1953, **57**, 691.

(6*a*) H. Amsler. — *ibid.*, 1952, **56**, 733; 1953, **57**, 801.

(7) E. Puzeiko et A. Terenin. — *J. Phys. Chem. (U.R.S.S.)* 1949, **23**, 676.

(8) L. Bergmann. — *Z. Phys.* 1932, **33**, 209.
L. Bergmann et Hänsler. — *Z. Phys.*, 1936, **100**, 50.

(9) E. Putzeiko. — *J. Phys. Chem. (U.R.S.S.,)* 1948, **22**, 1172.

(10) E. Putzeiko. — *Izv. (Bull). Acad. Sci. (U.R.S.S.), (phys).* 1949, **13**, 224.

(11) E. Putzeiko. — *Dokl. Acad. Sci. (U.R.S.S.)* 1948, **59**, 471.

(12) E. Putzeiko. — *Dokl. Acad. Sci. (U.R.S.S.)*, 1949, **67**, 1009.

(13) V. P. Juzé et S. M. Rykvine. — *Dokl. Acad. Sci. (U.R.S.S.)*, 1948, **62**, 55.

(14) S. M. Ryvkine. — *J. Techn. Phys. (U.R.S.S.)*, 1948, **18** 1521.

(15) E. Putzeiko. — *Izv. (Bull) Acad. Sci. (U.R.S.S.) (phys)*, 1952, **16**, 34.

(16) E. Putzeiko et A. Terenin. — *Dokl. Acad. Sci. (U.R.S.S.)*, 1950, **70**, 401.

(17) E. Putzeiko et A. Terenin. — *Dokl. Acad. Sci. (U.R.S.S.)*, 1953, **90**, 1005.

(18) A. Terenin et E. Putzeiko. — *Uspekhi, nautchn. photogr. (Progrès Photogr. Scient.)* 1953, **3**, 101.

(19) E. Putzeiko et A. Terenin. — *Dokl. Acad. Sci. (U.R.S.S.)*, 1955, **101**, 645; *Symposium « Phénomènes électroniques en catalyse et adsorption », Moscou, Edit. Acad. Sci. (U.R.S.S.)*, 1955, p. 53.

(20) E. Putzeiko. — *Dokl. Acad. Sci. (U.R.S.S.)*, 1953, **91**, 1071.

(21) E. Putzeiko. — *Dokl. Acad. Sci. (U.R.SS.)* 1951, **78**, 453.

(22) I. Akimov et E. Putzeiko. — *Dokl. Acad. Sci. (U.R.S.S.)*, 1955, **102**, 481.

(23) I. Akimov. — *J. Phys. Chem. (U.R.S.S.)*, 1956, **30**, 1007.

(24) Schultz. — *Farbstoff-Tabellen, Leipzig*, 1931.

(25) E. Mollwo et F. Stöckmann. — *Ann. d. Phys.* 1948, **3**, 223, 230, 240.

(26) A. Terenin, E. Putzeiko et K. Taganrev. — *J. de Phys. (Conf. de Luminescence)*, 1956 **17**, 650.

(27) E. Putzeiko et A. Terenin. — *J. Phys. Chem. (U.R.S.S.)*, 1956, **30**, 1019.

(28) A. Terenin. — *Photochimie des colorants et des composés relatés (Ed. Acad. Sci. (U.R.S.S.)* 1947).

(29) V. Evstigneev et A. Terenin, *Dokl. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1951, **81**, 2923.

Actions chimiques et biologiques des radiations. — IIe série. — Collection dirigée par M. Haïssinsky (Masson, éditeurs), 222 pages, 39 figures. Broché 2 800 F., cartonné toile 3 400 F.

Le deuxième volume de cette collection comprend les trois mémoires suivants : *Les effets chimiques produits par les rayons ionisants en phase gazeuse* par W. Mund, de l'Université de Louvain; *Phénomènes de luminescence provoqués par des rayonnements de grande énergie*, par M. Ageno de l'Istito Superiore de Sanità de Rome et *Introduction à la dosimétrie des radiations*, par N. Miller de l'Université d'Edimbourg. Comme le premier volume paru de la série, celui-ci est d'un grand intérêt en ce qu'il constitue une mise au point de questions fondamentales, tant pour le chimiste qui utilise des éléments marqués que pour le biologiste qui veut connaître ce qu'on sait à l'heure actuelle de l'action des rayonnements et pour le physicien qui se préoccupe des questions de détection et de dosage des rayonnements.

Dans la première de ces mises au point, W. Mund étudie d'abord les modes d'action directs et indirects des rayonnements, l'énergie apportée par les rayons α, les actions chimiques produites par des électrons de vitesses connues, la formation d'ions moléculaires négatifs, les méthodes expérimentales proposées pour l'analyse des processus initiateurs. Puis dans une deuxième partie, il examine les actions de décomposition les mieux élucidées en phase gazeuse sous l'action de rayonnements sur les corps inorganiques, sur les corps organiques et enfin les échanges isotopiques. Il ne s'agit pas seulement d'un exposé bibliographique très complet, mais aussi d'une analyse serrée des résultats des différents auteurs et d'une discussion des mécanismes proposés par eux.

L'exposé de M. Ageno étudie, après un début historique indispensable à cette question connue dès les débuts de la radioactivité, les méthodes expérimentales pour l'observation des scintillations (chapitre dans lequel il décrit le photomultiplicateur électronique), les substances luminescentes sous excitation corpusculaire (cristaux simples et cristaux + excitateur), la composition spectrale du rayonnement de scintillation, le déroulement dans le temps du processus de scintillation (définition de la vie moyenne de fluorescence), le rendement lumineux des scintillateurs (et le rôle des impuretés), les phénomènes de transport et le mécanisme des scintillations. A l'heure où l'emploi des compteurs à scintillation se développe de plus en plus en physique et en chimie nucléaire, il est évident que le travail fait par M. Ageno pour rassembler les données et les théories proposées pour les phénomènes qui en sont la base est d'une particulière importance.

Enfin, N. Miller, dans son *Introduction à la dosimétrie des radiations*, après une étude des aspects physiques de la dissipation de l'énergie, examine à fond les possibilités de la dosimétrie relative à l'aide des dosimètres chimiques, puis les dosimètres convenant à la biologie et à la protection des populations civiles. Dans un dernier chapitre, l'auteur expose d'une façon très claire les méthodes absolues de mesure de l'énergie.

Nous n'avons qu'à louer la présentation de l'ouvrage, les bibliographies et les index. Nul doute qu'autant que le premier volume de la série, celui-ci rendra de très grands services.

Marie-Elisa Cohen.

Diffusion *(Methoden der Messung und Auswertung)*, par W. Jost, Directeur de l'Institut de Chimie-Physique de l'Université de Göttingen. Éditeur : Docteur D. Steinkopff, Darmstadt, 1957, broché Un volume de 177 pages, 57 figures 19 tableaux 25 DM.

L'ouvrage du professeur W. Jost, auteur de plusieurs livres sur la diffusion, est le premier volume d'une série de monographies.

Il se compose de cinq parties principales. La première (100 pages) traite des lois générales de la diffusion dans de nombreux systèmes; la seconde (25 pages) traite de la diffusion dans les substances solides (cristaux ioniques, métaux et cristaux non polaires et diffusion des gaz dans les substances solides); la troisième (7 pages) a trait à la diffusion dans les gaz; la quatrième est consacrée à la diffusion dans les liquides et occupe 19 pages, enfin la cinquième traite de la diffusion thermique sur 8 pages.

Cet ouvrage possède de nombreuses qualités : il donne de façon détaillée les bases physiques et mathématiques de l'étude du phénomène de diffusion et succinctement l'état actuel de l'étude de la diffusion et de sa mesure dans différents domaines. Un autre avantage de cet ouvrage se trouve dans sa présentation parfaite et dans une bibliographie judicieusement choisie et récente.

L'utilité de ce livre est indéniable que ce soit pour l'enseignement, la recherche ou l'industrie.

M. L.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris V^e

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... , *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. BLIN.